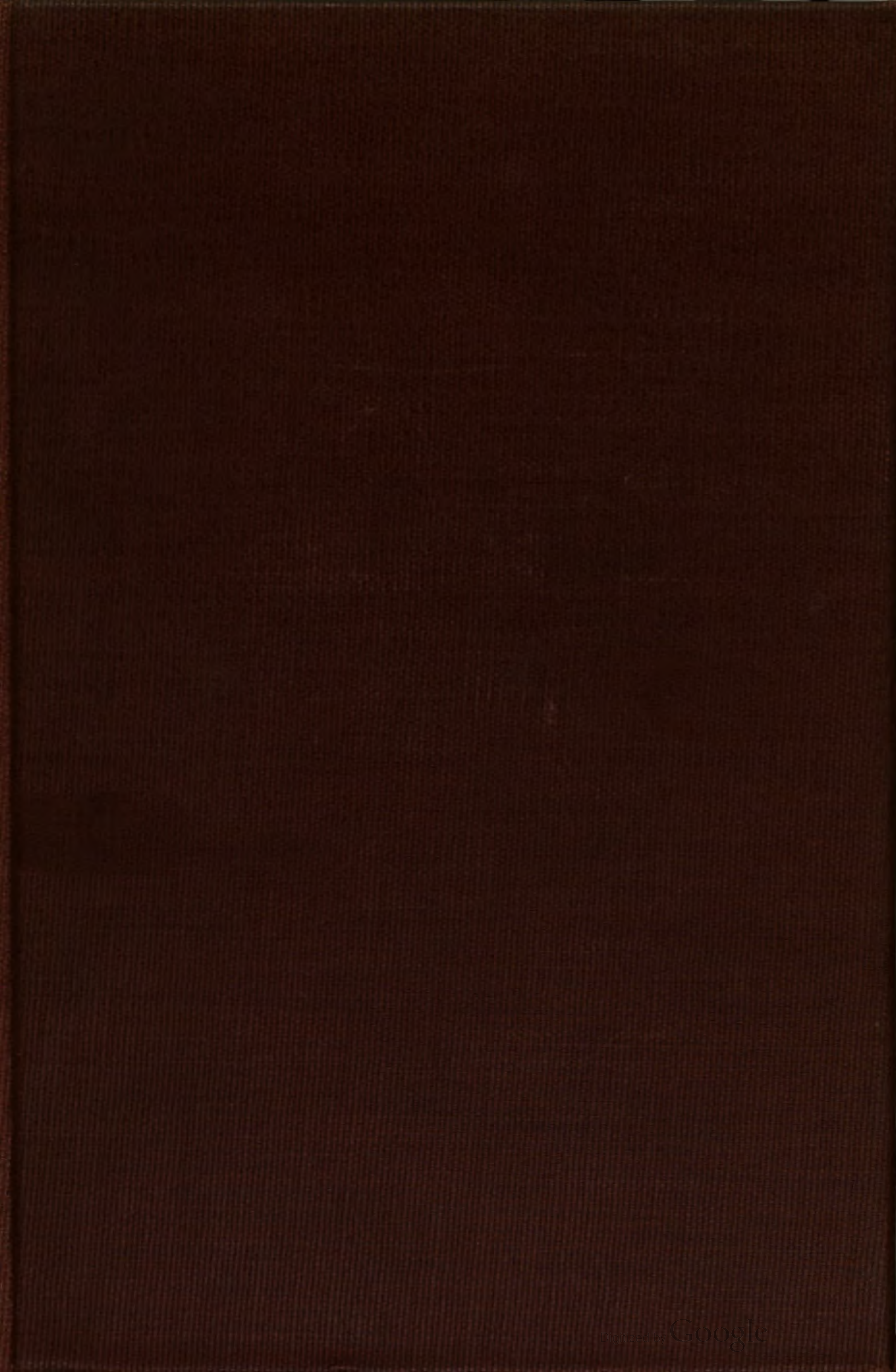




ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

SECHSUNDVIERZIGSTER BAND

Mit 210 Textfiguren)

(Abgeschlossen November 1927 — Januar 1928



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1928



Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 30. November 1927.

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 14. Dezember 1927.

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 2. Januar 1928.

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 13. Januar 1928.

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 25. Januar 1928.

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 31. Januar 1928.

Quantenmechanik und Gruppentheorie.

Von **H. Weyl** in Zürich.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Oktober 1927.)

Einleitung und Zusammenfassung.

In der Quantenmechanik kann man zwei Fragen deutlich voneinander trennen: 1. Wie komme ich zu der Matrix, der Hermiteschen Form, welche eine gegebene Größe in einem seiner Konstitution nach bekannten physikalischen System repräsentiert? 2. Wenn einmal die Hermitesche Form gewonnen ist, was ist ihre physikalische Bedeutung, was für physikalische Aussagen kann ich ihr entnehmen? Auf die zweite Frage hat v. Neumann in einer kürzlich erschienenen Arbeit* eine klare und weitreichende Antwort gegeben. Aber sie spricht noch nicht alles aus, was sich darüber sagen läßt, umfaßt auch nicht alle Ansätze, die bereits in der physikalischen Literatur mit Erfolg geltend gemacht worden sind. Ich glaube, daß ich in dieser Hinsicht zu einem gewissen Abschluß gelangt bin durch die Aufstellung des Begriffs des reinen Falles**. Ein reiner Fall von Atomen z. B. liegt dann vor, wenn der betrachtete Atomschwarm den höchsten Grad von Homogenität besitzt, der sich realisieren läßt. Der monochromatische polarisierte Lichtstrahl ist ein Beispiel aus anderem Gebiet. Der reine Fall wird repräsentiert durch die Variablen der Hermiteschen Form; die Form selber gibt Aufschluß darüber, welcher Werte die durch sie repräsentierte Größe fähig ist, und mit welcher Wahrscheinlichkeit oder Häufigkeit diese Werte in irgend

* Mathematische Begründung der Quantenmechanik, Nachr. Gesellsch. d. Wissensch. Göttingen 1927, S. 1.

** Wie mir Herr v. Neumann mitteilt, ist auch er inzwischen zur Aufstellung dieses Begriffs gelangt [Zusatz bei der Korrektur].

einem vorliegenden reinen Fall angenommen werden. Auf diese Theorie des reinen Falles gründet sich erst die Statistik der Gemenge; v. Neumanns Ansatz bezog sich lediglich auf eine bestimmte Frage in diesem Gebiet.

Der II. Teil handelt von der tiefer greifenden Frage 1. Sie hängt aufs engste zusammen mit der Frage nach dem Wesen und der richtigen Definition der kanonischen Variablen. Ein Versuch in dieser Richtung, der das Problem erst in seiner wahren Allgemeinheit hervortreten ließ, ist von Herrn Jordan unternommen worden*. Doch enthalten seine Entwicklungen eine ernstliche Lücke — indem aus seinen Definitionen und Axiomen nicht hervorgeht, daß einer Funktion $f(q)$ der Lagekoordinaten q diejenige Matrix $f(Q)$ zugeordnet ist, die nach dem gleichen Funktionsgesetz aus den q repräsentierenden Matrizen Q gebildet ist; geschweige denn, daß etwas Derartiges für Funktionen der Lage- und Impulskoordinaten geleistet würde. Ohne einen solchen Zusatz ist aber sein Schema inhaltsleer. Außerdem ist seine Fassung des Begriffs der kanonischen Variablen mathematisch unbefriedigend und physikalisch nicht haltbar. Hier glaube ich mit Hilfe der Gruppentheorie zu einer tieferen Einsicht in den wahren Sachverhalt gelangt zu sein**. Der innere prinzipielle Grund für die kanonische Paarung tritt dadurch deutlich hervor, die sich einstellt, wenn die zugrunde liegende Gruppe eine kontinuierliche ist; aber der Ansatz umspannt zugleich die diskreten Fälle wie das magnetische Elektron (Vierergruppe), wo von einer kanonischen Paarung vernünftigerweise nicht mehr die Rede sein kann. Im kontinuierlichen Gebiet mache ich gegenüber dem differentiellen den integralen Standpunkt geltend, indem ich überall die infinitesimale Gruppe, an welche die Formulierung bisher sich klammerte, durch die volle kontinuierliche Gruppe ersetze. Der Übergang zu Schrödingers Wellengleichungen läßt sich dann in aller Strenge vollziehen. Als weiteren Erfolg meines Ansatzes möchte ich anführen, daß er gestattet, den Funktionalausdruck einer Größe wie etwa der Energie durch die

---

* Über eine neue Begründung der Quantenmechanik, ZS. f. Phys. **40**, 809, 1927; **44**, 1, 1927. Vgl. ferner P. A. M. Dirac, Proc. Royal Soc. (A) **113**, 621, 1927, und D. Hilbert, J. v. Neumann, L. Nordheim, Über die Grundlagen der Quantenmechanik, Math. Ann. **98**, 1, 1927.

** Diese Verknüpfung mit der Gruppentheorie liegt in ganz anderer Richtung als die Untersuchungen von Herrn Wigner, die erkennen lassen, daß die Struktur der Spektren nach ihrer qualitativen Seite hin durch die bestehende Symmetriegruppe bestimmt ist (mehrere Arbeiten in der ZS. f. Phys. **40**, 492 und 883; **43**, 624, 1926/1927).

kanonischen Variablen nach einer eindeutigen Vorschrift auf die Matrizen zu übertragen, um was für Funktionen es sich auch handeln mag; während die bisherige Fassung sich ernstlich nur auf Polynome bezog und auch dann noch dahingestellt bleiben mußte, ob man ein Monom wie $p^2 q$ im Matrizenkalkül als $p^2 q$ oder $q p^2$ oder $p q p$ oder als eine Kombination von dem allen zu interpretieren hatte.

Die Durchführung konkreter Fälle verlangt die Lösung des dynamischen Problems. Das ist wohl im Grunde die Aufgabe, unter den Größen des Gruppengebiets diejenigen zu ermitteln, welche den gemessenen Ort und die gemessene Zeit bedeuten. Hier liegt ein Schema bisher nur für den Fall vor, daß die Zeit als einzige unabhängige Veränderliche auftritt (Ausschluß der Feldtheorie) und daß die Zeit auch nur als unabhängige Variable, nicht als reale Zustandsgröße vorkommt (Ausschluß der eigentlichen Relativitätsmechanik). Dennoch läßt sich wenigstens der relativistische Ansatz der kinetischen Energie ohne weiteres in die Quantenmechanik übertragen. Ich behandle diese Dinge im letzten Kapitel mehr zur Illustration der allgemeinen Theorie. Die Analoga der Schrödingerschen Schwingungsgleichungen sind dabei keine eigentlichen Differentialgleichungen, sondern an Stelle der gewöhnlichen Differentiation treten differentiationsartige Prozesse.

Über die benötigten mathematischen Begriffe und Tatsachen habe ich in eingeschobenen Absätzen kurz referiert. In einem Anhang sind die wichtigsten mathematischen Fundamente der Theorie durch Beweise gestützt worden. Dem physikalischen Leser hoffe ich damit mehr zu dienen als mit Hinweisen auf die mathematische Literatur, die ihm das hier Erforderliche meist nur in Verschlingung mit anderen, ihn nicht interessierenden Dingen bietet.

I. Teil. Bedeutung der Repräsentation von physikalischen Größen durch Hermitesche Formen.

§ 1. Mathematische Grundbegriffe, die Hermiteschen Formen betreffend. Die in der Überschrift angekündigten Grundbegriffe und -tatsachen stelle ich hier in der Nomenklatur der mehrdimensionalen analytischen Geometrie kurz zusammen. Das Abweichende von der gewöhnlichen n-dimensionalen Geometrie liegt darin, daß die Komponenten der Vektoren

$$\mathfrak{x} = (x_1, x_2, \ldots, x_n) \tag{1}$$

einem vorliegenden reinen Fall angenommen werden. Auf diese Theorie des reinen Falles gründet sich erst die Statistik der Gemenge; v. Neumanns Ansatz bezog sich lediglich auf eine bestimmte Frage in diesem Gebiet.

Der II. Teil handelt von der tiefer greifenden Frage 1. Sie hängt aufs engste zusammen mit der Frage nach dem Wesen und der richtigen Definition der kanonischen Variablen. Ein Versuch in dieser Richtung, der das Problem erst in seiner wahren Allgemeinheit hervortreten ließ, ist von Herrn Jordan unternommen worden*. Doch enthalten seine Entwicklungen eine ernstliche Lücke — indem aus seinen Definitionen und Axiomen nicht hervorgeht, daß einer Funktion $f(q)$ der Lagekoordinaten q diejenige Matrix $f(Q)$ zugeordnet ist, die nach dem gleichen Funktionsgesetz aus den q repräsentierenden Matrizen Q gebildet ist; geschweige denn, daß etwas Derartiges für Funktionen der Lage- und Impulskoordinaten geleistet würde. Ohne einen solchen Zusatz ist aber sein Schema inhaltsleer. Außerdem ist seine Fassung des Begriffs der kanonischen Variablen mathematisch unbefriedigend und physikalisch nicht haltbar. Hier glaube ich mit Hilfe der Gruppentheorie zu einer tieferen Einsicht in den wahren Sachverhalt gelangt zu sein**. Der innere prinzipielle Grund für die kanonische Paarung tritt dadurch deutlich hervor, die sich einstellt, wenn die zugrunde liegende Gruppe eine kontinuierliche ist; aber der Ansatz umspannt zugleich die diskreten Fälle wie das magnetische Elektron (Vierergruppe), wo von einer kanonischen Paarung vernünftigerweise nicht mehr die Rede sein kann. Im kontinuierlichen Gebiet mache ich gegenüber dem differentiellen den integralen Standpunkt geltend, indem ich überall die infinitesimale Gruppe, an welche die Formulierung bisher sich klammerte, durch die volle kontinuierliche Gruppe ersetze. Der Übergang zu Schrödingers Wellengleichungen läßt sich dann in aller Strenge vollziehen. Als weiteren Erfolg meines Ansatzes möchte ich anführen, daß er gestattet, den Funktionalausdruck einer Größe wie etwa der Energie durch die

* Über eine neue Begründung der Quantenmechanik, ZS. f. Phys. **40**, 809, 1927; **44**, 1, 1927. Vgl. ferner P. A. M. Dirac, Proc. Royal Soc. (A) **113**, 621, 1927, und D. Hilbert, J. v. Neumann, L. Nordheim, Über die Grundlagen der Quantenmechanik, Math. Ann. **98**, 1, 1927.

** Diese Verknüpfung mit der Gruppentheorie liegt in ganz anderer Richtung als die Untersuchungen von Herrn Wigner, die erkennen lassen, daß die Struktur der Spektren nach ihrer qualitativen Seite hin durch die bestehende Symmetriegruppe bestimmt ist (mehrere Arbeiten in der ZS. f. Phys. **40**, 492 und 883; **43**, 624, 1926/1927).

kanonischen Variablen nach einer eindeutigen Vorschrift auf die Matrizen zu übertragen, um was für Funktionen es sich auch handeln mag; während die bisherige Fassung sich ernstlich nur auf Polynome bezog und auch dann noch dahingestellt bleiben mußte, ob man ein Monom wie $p^2 q$ im Matrizenkalkül als $p^2 q$ oder $q p^2$ oder $p q p$ oder als eine Kombination von dem allen zu interpretieren hatte.

Die Durchführung konkreter Fälle verlangt die Lösung des dynamischen Problems. Das ist wohl im Grunde die Aufgabe, unter den Größen des Gruppengebiets diejenigen zu ermitteln, welche den gemessenen Ort und die gemessene Zeit bedeuten. Hier liegt ein Schema bisher nur für den Fall vor, daß die Zeit als einzige unabhängige Veränderliche auftritt (Ausschluß der Feldtheorie) und daß die Zeit auch nur als unabhängige Variable, nicht als reale Zustandsgröße vorkommt (Ausschluß der eigentlichen Relativitätsmechanik). Dennoch läßt sich wenigstens der relativistische Ansatz der kinetischen Energie ohne weiteres in die Quantenmechanik übertragen. Ich behandle diese Dinge im letzten Kapitel mehr zur Illustration der allgemeinen Theorie. Die Analoga der Schrödingerschen Schwingungsgleichungen sind dabei keine eigentlichen Differentialgleichungen, sondern an Stelle der gewöhnlichen Differentiation treten differentiationsartige Prozesse.

Über die benötigten mathematischen Begriffe und Tatsachen habe ich in eingeschobenen Absätzen kurz referiert. In einem Anhang sind die wichtigsten mathematischen Fundamente der Theorie durch Beweise gestützt worden. Dem physikalischen Leser hoffe ich damit mehr zu dienen als mit Hinweisen auf die mathematische Literatur, die ihm das hier Erforderliche meist nur in Verschlingung mit anderen, ihn nicht interessierenden Dingen bietet.

I. Teil. Bedeutung der Repräsentation von physikalischen Größen durch Hermitesche Formen.

§ 1. Mathematische Grundbegriffe, die Hermiteschen Formen betreffend. Die in der Überschrift angekündigten Grundbegriffe und -tatsachen stelle ich hier in der Nomenklatur der mehrdimensionalen analytischen Geometrie kurz zusammen. Das Abweichende von der gewöhnlichen n-dimensionalen Geometrie liegt darin, daß die Komponenten der Vektoren

$$\mathfrak{x} = (x_1, x_2, \ldots, x_n) \qquad (1)$$

nicht nur reelle, sondern beliebige komplexe Zahlen sein können, und daß als Quadrat des Betrages eines Vektors dementsprechend die „Hermitesche Einheitsform"

$$|\mathfrak{x}|^2 = x_1\bar{x}_1 + x_2\bar{x}_2 + \cdots + x_n\bar{x}_n \tag{2}$$

der Metrik zugrunde liegt (der Querstrich bedeutet den Übergang zur konjugiert komplexen Zahl). Vektoren (1) werden in der üblichen Weise mit Zahlen multipliziert und addiert. Sie bilden eine n-dimensionale lineare Mannigfaltigkeit, den Vektorraum oder Vektorkörper $\mathfrak{R}_n$; d. h. es lassen sich auf mancherlei Art n Vektoren $\mathfrak{e}_1^*, \mathfrak{e}_2^*, \ldots, \mathfrak{e}_n^*$ so auswählen, daß jeder Vektor $\mathfrak{x}$ auf eine und nur eine Weise in der Form

$$\mathfrak{x} = x_1^*\mathfrak{e}_1^* + x_2^*\mathfrak{e}_2^* + \cdots + x_n^*\mathfrak{e}_n^*$$

sich darstellen läßt. Wird z. B. $\mathfrak{e}_i^*$ als der Vektor $\mathfrak{e}_i = (0, 0, \ldots, 1, 0, \ldots, 0)$ gewählt (1 steht an i-ter Stelle), so fallen die „Komponenten x_i^* von $\mathfrak{x}$ in bezug auf das Koordinatensystem $(\mathfrak{e}_1^*, \mathfrak{e}_2^*, \ldots, \mathfrak{e}_n^*)$" mit den „absoluten Komponenten" x_i zusammen. Ein Koordinatensystem, in welchem das Quadrat des Betrages von $\mathfrak{x}$ sich durch die Komponenten x_i des willkürlichen Vektors $\mathfrak{x}$ mittels der Formel (2) ausdrückt, heiße normal. Alle normalen Koordinatensysteme sollen als gleichberechtigt gelten, das durch unseren arithmetischen Ausgangspunkt bedingte spezielle Koordinatensystem $(\mathfrak{e}_i)$ soll unter ihnen seine ausgezeichnete Stellung verlieren. In Zukunft bedeutet daher auch $\mathfrak{e}_i$ ein beliebiges normales Koordinatensystem, x_i die darauf bezüglichen Komponenten des Vektors $\mathfrak{x}$. Die Formeln für den Übergang vom Koordinatensystem $\mathfrak{e}_i$ zu einem anderen $\mathfrak{e}_i'$ lauten allgemein:

$$\mathfrak{e}_i' = \sum_k e_{ik}\mathfrak{e}_k, \quad x_k = \sum_i e_{ik}x_i'. \tag{3}$$

Die Bedingungen, welche die Koeffizienten e_{ik} erfüllen müssen, damit eine „unitäre Transformation" vorliegt, welche zwischen zwei normalen Koordinatensystemen vermittelt, sind leicht aus der Definition zu ermitteln und entsprechen genau den aus der elementaren analytischen Geometrie geläufigen. Wenn wir mit E die Matrix $\|e_{ik}\|$ bezeichnen und der * das Transponieren einer Matrix, die Vertauschung von Zeilen und Spalten bedeutet, **1** aber die die Identität darstellende Einheitsmatrix, so lauten sie:

$$E\bar{E}^* = \bar{E}^*E = \mathbf{1}.$$

Die Formeln (3) oder, wie ich jetzt lieber schreiben will:

$$x_k' = \sum_i e_{ik}x_i \tag{4}$$

haben bekanntlich noch eine zweite Bedeutung; sie stellen, unter Zugrundelegung des festen normalen Koordinatensystems der e_i, eine unitäre Abbildung des Vektorraumes auf sich selber dar, vermöge deren dem Vektor $\mathfrak{x} = \sum x_i e_i$ der Vektor $\mathfrak{x}' = \sum x'_i e_i$ zugeordnet wird. Ich bezeichne diese Abbildung kurz mit $\mathfrak{x}' = \mathfrak{x} E$. Dann drückt sich die Zusammensetzung zweier Abbildungen

$$\mathfrak{x}' = \mathfrak{x} E, \quad \mathfrak{x}'' = \mathfrak{x}' E'$$

naturgemäß durch $\mathfrak{x}'' = \mathfrak{x}(EE')$ aus — E, E' folgen sich von links nach rechts, wie wir zu lesen gewohnt sind —, und man befindet sich in Einklang mit der üblichen Festsetzung des Matrizenkalküls, nach welcher aus

$$E = \| e_{ik} \|, \quad E' = \| e'_{ik} \|$$

durch Komposition die Matrix EE' mit den Koeffizienten

$$\sum_r e_{ir} e'_{rk}$$

entsteht. Der geometrische Standpunkt kommt darauf hinaus, daß wir im Vektorraum nur solche Verhältnisse studieren, welche invariant sind gegenüber beliebigen unitären Abbildungen. Es ist noch bequem, neben (2) das skalare Produkt $(\mathfrak{x}\mathfrak{y})$ zweier Vektoren $\mathfrak{x}$ und $\mathfrak{y}$ durch

$$(\mathfrak{x}\mathfrak{y}) = x_1 \bar{y}_1 + x_2 \bar{y}_2 + \cdots + x_n \bar{y}_n$$

einzuführen. $(\mathfrak{y}\mathfrak{x})$ ist das Konjugierte zu $(\mathfrak{x}\mathfrak{y})$. Man wird zwei Vektoren senkrecht aufeinander nennen, wenn ihr skalares Produkt verschwindet.

Zwei von 0 verschiedene Vektoren gehören demselben Strahl an, wenn der eine aus dem anderen durch Multiplikation mit einer (komplexen, von 0 verschiedenen) Zahl hervorgeht. Ein Strahl kann eindeutig bezeichnet werden durch einen ihm angehörenden Vektor $\mathfrak{x}$ vom Betrage 1 (Einheitsvektor). Aber dieser ist seinerseits durch den Strahl nicht eindeutig bestimmt, sondern an Stelle von $\mathfrak{x}$ kann mit gleichem Recht jeder Vektor $\varepsilon\mathfrak{x}$ treten, der aus ihm durch Multiplikation mit einer beliebigen Zahl ε vom absoluten Betrage 1 hervorgeht. Das ist wesentlich anders als im gewöhnlichen Raum, wo nur die Doppeldeutigkeit eines Vorzeichens ± 1 übrigbleibt. Fasse ich eine unitäre Abbildung (4) auf nicht als Abbildung des Vektor-, sondern des Strahlenkörpers (homogener Standpunkt), so soll sie kurz eine Drehung heißen. E und E' stellen dieselbe Drehung dar: $E \simeq E'$, wenn $E' = \varepsilon E$ ist; ε bedeutet dabei, wie im folgenden stets, einen Zahlfaktor vom Betrage 1.

Eine Hermitesche Form ist eine Funktion des willkürlichen Vektors $\mathfrak{x} = (x_i)$ von der Gestalt*

$$A(\mathfrak{x}) = \sum_{i,k=1}^{n} a_{ik} x_i \bar{x}_k, \tag{5}$$

deren Koeffizienten a_{ik} die Symmetriebedingung

$$a_{ki} = \bar{a}_{ik} \quad \text{oder} \quad \bar{A}^* = A \tag{6}$$

erfüllen. Mit A bezeichne ich zugleich die Koeffizientenmatrix $\| a_{ik} \|$ in dem gerade benutzten Koordinatensystem. Wieder ist es zweckmäßig, damit die zugehörige bilineare Bildung zu verknüpfen:

$$A(\mathfrak{x}, \mathfrak{y}) = \sum_{i,k} a_{ik} x_i \bar{y}_k.$$

Es ist zufolge der Symmetriebedingung

$$A(\mathfrak{y}, \mathfrak{x}) = \overline{A(\mathfrak{x}, \mathfrak{y})},$$

und das ist ihre von der Wahl des Koordinatensystems unabhängige Schreibweise. Insbesondere gilt $\overline{A(\mathfrak{x})} = A(\mathfrak{x})$, d. h. die Werte der Hermiteschen Form sind reell; ihr Wert ändert sich nicht, wenn der Argumentvektor $\mathfrak{x}$ ersetzt wird durch $\varepsilon \mathfrak{x}$. Mit jeder Hermiteschen Form A ist in unitär-invarianter Weise die Abbildung $\mathfrak{x}' = \mathfrak{x} A$ verknüpft, welche dieselbe Koeffizientenmatrix besitzt. Die invariante Natur der Verknüpfung geht daraus hervor, daß die Abbildung einem Vektor $\mathfrak{x}$ denjenigen $\mathfrak{x}'$ zuordnet, der identisch in $\mathfrak{y}$ die Gleichung erfüllt:

$$(\mathfrak{x}' \mathfrak{y}) = A(\mathfrak{x} \mathfrak{y}).$$

Die Grundtatsache für Hermitesche Formen ist der Satz von der Hauptachsentransformation: Ein normales Koordinatensystem $\mathfrak{e}_i$ kann zu A so gewählt werden, daß in ihm

$$A(\mathfrak{x}) = a_1 x_1 \bar{x}_1 + a_2 x_2 \bar{x}_2 + \cdots + a_n x_n \bar{x}_n \tag{7}$$

wird. Die Eigenwerte $a_1, a_2, \ldots, a_n$ sind eindeutig durch die Hermitesche Form bestimmt (natürlich nur bis auf die Reihenfolge). Was die zugehörigen Hauptachsen oder Eigenvektoren $\mathfrak{e}_i$ betrifft, so steht es mit ihnen in Hinsicht der eindeutigen Bestimmtheit folgendermaßen. Seien etwa die Eigenwerte a_1, a_2, a_3 einander gleich, $= a$, und von den übrigen verschieden. Dann gehört zum Eigenwert a der von den Grundvektoren $\mathfrak{e}_1, \mathfrak{e}_2, \mathfrak{e}_3$ aufgespannte dreidimensionale Eigenraum $\mathfrak{R}(a)$, der aus allen Vektoren $\mathfrak{x}$ von der Gestalt $x_1 \mathfrak{e}_1 + x_2 \mathfrak{e}_2 + x_3 \mathfrak{e}_3$ besteht; in ihm ist $(\mathfrak{e}_1, \mathfrak{e}_2, \mathfrak{e}_3)$ ein normales Koordinatensystem. Die zu den

* Formen und Matrizen werden stets mit großen lateinischen Buchstaben bezeichnet.



numerisch verschiedenen Eigenwerten a', a'', ... gehörigen Teilräume $\mathfrak{R}(a')$, $\mathfrak{R}(a'')$, ..., die gegenseitig aufeinander senkrecht stehen, sind durch A eindeutig determiniert; in jedem von ihnen kann aber das normale Koordinatensystem willkürlich gewählt werden. Das letzte bedeutet in dem angenommenen Beispiel, daß x_1, x_2, x_3 untereinander noch einer beliebigen unitären Transformation unterworfen werden können, ohne daß die Normalform (7) zerstört wird.

Zwei Hermitesche Formen A, B lassen sich dann und nur dann simultan auf Hauptachsen transformieren, wenn die Koeffizientenmatrizes vertauschbar sind: $AB = BA$. Ein entsprechender Satz gilt für mehr als zwei Hermitesche Formen, ja für irgend eine endliche oder unendliche Gesamtheit solcher Formen.

§ 2. Der physikalische Begriff des reinen Falles. Ich exemplifiziere am Beispiel des magnetischen Elektrons, weil hier sehr einfache, aber vom klassischen Standpunkt paradoxe Verhältnisse vorliegen. Nach der Annahme von Goudsmit und Uhlenbeck, die sich seither bestens bewährt hat, muß man dem Elektron ein eigenes Impulsmoment zuschreiben, dessen Komponente σ_x in einer beliebigen Richtung, etwa der x-Richtung, nur der beiden Werte $+1$ und -1 fähig ist, wenn $h/4\pi$ als Einheit zugrunde gelegt wird. Man kann sich vorstellen, daß aus einem gegebenen Elektronenstrom, durch ein Verfahren analog dem bekannten Stern-Gerlachschen Experiment zum Nachweis der Richtungsquantelung bei Atomen, der Schwarm derjenigen Elektronen ausgesondert wird, für welche σ_x den Wert $+1$ hat. Die Elektronen dieses Schwarms $\mathfrak{S}_x$ mögen keine Störung erfahren, so daß für sie alle dauernd mit Sicherheit σ_x den Wert $+1$ besitzt. In einem solchen Elektronenschwarm haben wir (wenn wir noch von Ort und Geschwindigkeit der Elektronen abstrahieren) einen „reinen Fall“ vor uns: er ist von einer inneren Homogenität, die prinzipiell nicht mehr gesteigert werden kann. Denn alle physikalischen Fragen, welche sich sinnvoll mit Bezug auf ihn stellen lassen, finden eine von vornherein angebbare numerisch bestimmte Antwort. Solche Fragen sind allein die folgenden: Ist r irgend eine Richtung, mit welcher Wahrscheinlichkeit hat für ein Elektron des $\mathfrak{S}_x$-Schwarms die Größe σ_r den Wert $+1$ oder -1? Die numerisch bestimmte Antwort lautet: Wenn ϑ der Winkel ist, den die r- mit der x-Richtung bildet, so sind die beiden Wahrscheinlichkeiten bzw.

$$= \cos^2 \frac{\vartheta}{2} \quad \text{und} \quad = \sin^2 \frac{\vartheta}{2}.$$



Die Wahrscheinlichkeit ist als Häufigkeit im Elektronenschwarm zu verstehen; sie würde sich, wenn mit dem Schwarm das Aussonderungsexperiment in der r-Richtung vorgenommen würde, in dem Stärkeverhältnis der beiden Teilstrahlen bekunden*. Hätten wir am Anfang statt der x- eine andere, die x'-Richtung zugrunde gelegt, so hätten wir einen anderen reinen Fall, den Elektronenschwarm $\mathfrak{S}_{x'}$ bekommen. In ihm hat σ_r mit der Wahrscheinlichkeit $\cos^2 \frac{\vartheta'}{2}$ den Wert $+1$, mit der Wahrscheinlichkeit $\sin^2 \frac{\vartheta'}{2}$ den Wert -1, wenn $\vartheta' = \measuredangle(r, x')$ ist; insbesondere hat $\sigma_{x'}$ mit Sicherheit den Wert $+1$. Dieser reine Fall ist von dem ersten verschieden, weil die gleichen physikalischen Fragen hier andere numerische Antworten finden. Es gibt so viele verschiedene reine Fälle, wie es verschiedene Richtungen x gibt. Wir können aus solchen reinen Strömen $\mathfrak{S}_x, \mathfrak{S}_{x'}, \ldots$ Mischungen in irgend einem Verhältnis herstellen. Die Häufigkeit, mit welcher in einem solchen Mischstrom ein $\sigma_r = +1$ oder -1 ist, hängt von dem Mischungsverhältnis ab. Wir sind hier umgekehrt darauf angewiesen, aus den experimentell beobachteten Häufigkeiten Schlüsse auf die Konstitution des Mischstromes zu ziehen. Der Unterschied zwischen reinem Fall und Mischung, den ich hier aufstelle, ist analog zu den biologischen Begriffen der „reinen Linie" (innerhalb der reinen Linie gelten die Mendelschen Vererbungsgesetze) und der „Population" (auf welche sich die Gesetze von Galton bezogen). Hier wie dort ist es eine wichtige Aufgabe der Experimentierkunst, reine Linien zu isolieren. Die Unterscheidung: Theorie der reinen Fälle einerseits, Statistik der Gemenge andererseits, scheint mir fundamental für die richtige Erfassung des Sinnes der Quantenmechanik.

An dem Tatbestand, die Elektronenschwärme betreffend, wie er bisher beschrieben wurde, ist nichts Paradoxes. Statt vom Schwarm spreche ich in Zukunft vom einzelnen Elektron und demgemäß von Wahrscheinlichkeit statt von Häufigkeit. Etwas Paradoxes liegt erst in der Aussage, daß σ_x die Komponente eines gewissen Vektors, des Impulsmomentes, in bezug auf die x-Richtung ist. Denn dies involviert doch, wenn wir ein rechtwinkliges Koordinatensystem xyz im Raume ein-

* Obwohl also $\mathfrak{S}_x$ noch wieder zerlegt werden kann, sind doch die so entstehenden Teilstrahlen nicht homogener als $\mathfrak{S}_x$ selbst. Das ist genau wie bei einem Lichtstrahl, der durch zwei gegeneinander verdrehte Nicols hindurchgegangen ist: er ist von derselben Beschaffenheit wie Licht, das nur durch den zweiten Nicol hindurchging.

führen und die willkürliche Richtung r die Richtungskosinus a, b, c hat, die Gleichung

$$\sigma_r = a\sigma_x + b\sigma_y + c\sigma_z. \tag{8}$$

Wie verträgt sich das mit dem Umstand, daß σ_r so gut wie σ_x, σ_y, σ_z nur der Werte ± 1 fähig ist? Aber in einem vorliegenden reinen Fall haben die hier auftretenden Größen überhaupt keine mit Sicherheit angebbaren Werte, so daß zunächst der Sinn der Gleichung (8), wenn er in der üblichen Weise auf die Werte der physikalischen Größen bezogen werden soll, ganz im Leeren hängt. Sie wird einen Inhalt erst gewinnen, wenn wir die physikalischen Größen durch solche mathematische Entitäten darstellen, welche Multiplikation mit reellen Zahlen und Addition untereinander zulassen. — Und was soll es zweitens heißen, daß dieser Vektor mit den Komponenten σ_x, σ_y, σ_z „Impulsmoment" ist? Damit wird offenbar ein bestimmtes Verhalten dieser Größen gegenüber einem das Elektron einbettenden Magnetfeld (H_x, H_y, H_z) ausgesagt. Wenn wir uns das Elektron ganz naiv als ein rotierendes Kügelchen vorstellen, in welchem das Verhältnis von Ladungs- und Massendichte überall konstant ist, so ergibt sich in der Hamiltonschen Energiefunktion die Hälfte des Terms

$$\mu(H_x\sigma_x + H_y\sigma_y + H_z\sigma_z), \tag{9}$$

dessen Faktor $\mu = \frac{eh}{4\pi mc}$ das Bohrsche Magneton ist (e Ladung m Masse des Elektrons, c Lichtgeschwindigkeit). Der spektroskopische Erfolg der Annahme von Goudsmit und Uhlenbeck beruht bekanntlich darauf, daß für das Elektron der Ausdruck (9) ohne den Faktor $^1/_2$ als gültig betrachtet wird. Wieder ist es nötig, den Sinn eines Rechenausdrucks wie (9) zu verstehen, der die Addierbarkeit der Größen σ voraussetzt; darüber hinaus muß aber erkannt werden, in welcher Weise die Hamiltonsche Energiefunktion das dynamische Geschehen bestimmt.

§ 3. Die physikalische Bedeutung der repräsentierenden Hermiteschen Form. Der Kalkül der Hermiteschen Formen entspricht in rechnerischer Hinsicht allen Anforderungen, welche sich aus dem eben entwickelten Programm ergeben. Jede physikalische Größe wird repräsentiert durch eine Hermitesche Form, alle physikalischen Größen an demselben System durch Hermitesche Formen der gleichen Variablen x_i. Es ist der schwierigere Teil der Physik, die Regeln ausfindig zu machen, nach denen man zu einer physikalischen Größe die repräsentierende Form und ihre Matrix findet. Hier soll zunächst nur davon die Rede sein, was diese Matrix physikalisch



bedeutet. Ich nehme dabei die Dimensionszahl n des Vektorraums, die Zahl der Variablen x_i endlich, obschon sie in den meisten Fällen unendlich groß ist. Alles Gesagte läßt sich aber analogisch auf den unendlich dimensionalen Vektorraum übertragen. Im oben besprochenen Beispiel des Elektrons ist, wie sich zeigen wird, $n = 2$.

Der einzelne reine Fall wird durch einen Vektor $\mathfrak{x}$ vom Betrage 1 in unserem n-dimensionalen Vektorraum gegeben, die einzelne physikalische Größe α wird repräsentiert durch eine Hermitesche Form A in diesem Raume. Mittels Einführung eines geeigneten normalen Koordinatensystems $\mathfrak{e}_1, \mathfrak{e}_2, \ldots, \mathfrak{e}_n$ bringe man $A(\mathfrak{x})$ auf Hauptachsen:

$$A(\mathfrak{x}) = a_1 x_1 \bar{x}_1 + a_2 x_2 \bar{x}_2 + \cdots + a_n x_n \bar{x}_n$$
$$(\mathfrak{x} = x_1 \mathfrak{e}_1 + x_2 \mathfrak{e}_2 + \cdots + x_n \mathfrak{e}_n). \tag{10}$$

Die Eigenwerte $a_1, a_2, \ldots, a_n$ bedeuten die Werte, deren die physikalische Größe α überhaupt fähig ist; die Zahlen $|x_1|^2$, $|x_2|^2, \ldots, |x_n|^2$ bedeuten die Wahrscheinlichkeiten $W(\mathfrak{x})$, mit denen in dem reinen Fall $\mathfrak{x}$ diese Werte angenommen werden. Ihre Summe ist $= 1$, weil $\mathfrak{x}$ ein Vektor vom Betrage 1 ist. Der zweite Teil der Aussage erfordert noch eine gewisse Präzisierung für den Fall, daß mehrere Eigenwerte gleich sind. Sei etwa wieder $a_1 = a_2 = a_3 = a$ von den übrigen Eigenwerten verschieden; dann gehört zu dem Eigenwert a der dreidimensionale Eigenraum $\mathfrak{R}(a)$, der durch die Vektoren $\mathfrak{e}_1$, $\mathfrak{e}_2$, $\mathfrak{e}_3$ aufgespannt wird. Die Wahrscheinlichkeit, mit welcher die physikalische Größe α in dem reinen Fall $\mathfrak{x}$ den Wert a annimmt, ist dann $= |x_1|^2 + |x_2|^2 + |x_3|^2$, d. i. gleich dem Quadrat des Betrages der senkrechten Projektion des Vektors $\mathfrak{x}$ auf den Eigenraum $\mathfrak{R}(a)$. Es ist wesentlich zu bemerken, daß mit den Eigenräumen auch die in ihnen liegenden Projektionen des gegebenen Vektors $\mathfrak{x}$ durch die Form A eindeutig bestimmt sind. Gemäß den Wahrscheinlichkeiten, mit denen die Werte a_i angenommen werden, ist der Wert $A(\mathfrak{x})$ der Hermiteschen Form selber der Mittelwert der Größe α im reinen Fall $\mathfrak{x}$.

Da alle Aussagen über den reinen Fall $\mathfrak{x}$ numerisch ungeändert bleiben, wenn $\mathfrak{x}$ durch $\varepsilon\mathfrak{x}$ ersetzt wird, darf zwischen ihnen nicht unterschieden werden. Dem reinen Fall entspricht also nicht eigentlich der Vektor, sondern der Strahl; wir haben nicht im Vektor-, sondern im Strahlkörper zu operieren. Dieser Umstand wird erst im zweiten Teil seine fundamentale Bedeutung enthüllen.

Es ist klar, daß man Hermitesche Formen addieren und daß man sie mit reellen Zahlen multiplizieren kann, ohne dadurch aus ihrem Bereich herauszutreten. Die kalkulatorischen Anforderungen, die wir am Schluß von § 2 erhoben, sind erfüllt.

Wenn die Werte, deren die physikalische Größe α fähig ist, sehr dicht liegen oder gar eine kontinuierliche Skale bilden, wird man nicht fragen nach der Wahrscheinlichkeit, mit welcher sie einen bestimmten Wert annimmt, sondern mit der sie in ein bestimmtes Wertintervall $a \leqq \alpha \leqq a'$ hineinfällt. Nach unserer Anweisung haben wir dann im Hauptachsensystem diejenigen Eigenvektoren $\mathfrak{e}_i$ aufzusuchen, deren zugehörige Eigenwerte a_i in jenes Intervall hineinfallen; sie spannen den Teilraum $\mathfrak{R}_a^{a'}$ auf. Die gesuchte Wahrscheinlichkeit ist die auf diesen Teil der Indizes i sich erstreckende Summe

$$\sum_i x_i \bar{x}_i \quad (a \leqq a_i \leqq a'), \tag{11}$$

der quadrierte Betrag der senkrechten Projektion des den reinen Fall darstellenden Vektors $\mathfrak{x}$ auf den Teilraum $\mathfrak{R}_a^{a'}$. Die Formen (11) sind es, welche v. Neumann a. a. O. als „Einzelformen" $E_a^{a'}$ einführte.

Liegen mehrere Größen α, β, ... vor, deren zugehörige Hermitesche Formen vertauschbare Koeffizientenmatrizes besitzen, so lassen sie sich alle simultan durch Einführung eines geeigneten normalen Koordinatensystems $\mathfrak{e}_i$ auf Hauptachsen transformieren. Die korrespondierenden Eigenwerte zu $\mathfrak{e}_i$ mögen a_i, b_i, ... heißen. $\mathfrak{x} = \mathfrak{e}_i$ stellt einen reinen Fall vor, in welchem jede der betrachteten Größen mit Sicherheit einen bestimmten Wert hat, nämlich α den Wert a_i, β den Wert b_i usw. Die klassische Physik nimmt an, daß es sich für alle Größen so verhält, und sie läßt nur die reinen Fälle $\mathfrak{e}_1, \mathfrak{e}_2, \ldots, \mathfrak{e}_n$, die besonders ausgezeichnet sind und in denen alle Größen einen bestimmten Wert haben, als reine Fälle zu und faßt die anderen bereits als Gemenge von ihnen auf. Sobald aber zwei physikalische Größen auftreten, deren Matrizes nicht vertauschbar sind, entfällt diese Möglichkeit: In einem reinen Falle, in welchem die erste Größe einen mit Sicherheit angebbaren Wert hat, bestehen für die Werte der zweiten Größe nur Wahrscheinlichkeiten. Das ist in Einklang mit Heisenbergs Anschauungen, wie er sie kürzlich in dieser Zeitschrift (**43**, 172, 1927) entwickelte.

Im Beispiel des Elektrons ist $n = 2$, weil jede Größe nur zweier Werte fähig ist. Unter Verwendung eines bestimmten normalen



Koordinatensystems $\mathfrak{e}_1, \mathfrak{e}_2$ lauten die den Größen $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ entsprechenden Matrizen *

$$S_x = \left\| \begin{matrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{matrix} \right\|, \quad S_y = \left\| \begin{matrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{matrix} \right\|, \quad S_z = \left\| \begin{matrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{matrix} \right\|, \tag{12}$$

oder als Hermitesche Formen geschrieben:

$$x_1\bar{x}_1 - x_2\bar{x}_2, \quad x_1\bar{x}_2 + x_2\bar{x}_1, \quad i(x_1\bar{x}_2 - x_2\bar{x}_1).$$

Jede von ihnen, ja auch das zu einer beliebigen anderen Richtung r mit den Richtungskosinus a, b, c $(a^2 + b^2 + c^2 = 1)$ gehörige

$$S_r = a S_x + b S_y + c S_z = \left\| \begin{matrix} a, & b + ic \\ b - ic, & -a \end{matrix} \right\| \tag{13}$$

hat die Eigenwerte ± 1. Der reine Fall, bei welchem σ_x mit Sicherheit den Wert $+1$ hat, ist durch den Vektor $\mathfrak{e}_1$ gegeben. Im reinen Fall $\mathfrak{x} = (x_1, x_2)$ sind die Wahrscheinlichkeiten für $\sigma_x = \pm 1$ bzw. gleich $|x_1|^2, |x_2|^2$. Wir suchen eine Richtung r auf, deren zugehöriges σ_r in diesem Falle mit Sicherheit den Wert $+1$ hat, d. h. für welche der Vektor (x_1, x_2) in die zum Eigenwert $+1$ gehörige Hauptachse von S_r fällt:

$$a x_1 + (b + ic) x_2 = x_1,$$
$$(b - ic) x_1 - a x_2 = x_2.$$

Daraus ergibt sich

$$x_1 : x_2 = b + ic : 1 - a = 1 + a : b - ic.$$

a ist der Kosinus des Winkels ϑ zwischen der r- und der x-Richtung. Wir finden

$$|x_1|^2 : |x_2|^2 = b^2 + c^2 : (1 - a)^2 = 1 - a^2 : (1 - a)^2,$$
$$= 1 + a : 1 - a = \cos^2 \frac{\vartheta}{2} : \sin^2 \frac{\vartheta}{2}.$$

§ 4. Statistik der Gemenge. Liegt ein Gemenge vor, in welchem der reine Fall $\mathfrak{x}$ mit der relativen Stärke $v_{\mathfrak{x}}$ vertreten ist, $\sum v_{\mathfrak{x}} = 1$, so ermitteln sich die in ihm stattfindenden Wahrscheinlichkeiten W offenbar durch Summation über die den einzelnen reinen Fällen $\mathfrak{x}$ zugehörigen Wahrscheinlichkeiten $W(\mathfrak{x})$ in der Form

$$W = \sum_{\mathfrak{x}} v_{\mathfrak{x}} W(\mathfrak{x}).$$

Darin liegt keinerlei neuer Ansatz. Wenn das Gemenge ein ganzes Kontinuum reiner Fälle enthält, verwandeln sich die Summen in Integrale.

---

* W. Pauli jr., Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons, ZS. f. Phys. 43, 601, 1927; P. Jordan, ebenda 44, 21ff., 1927.



Wenn wir nur wissen, welche reinen Fälle $\mathfrak{x}$ in einem Gemenge vertreten sind — sie werden ein gewisses Gebiet $\mathfrak{G}$ des Strahlenkörpers ausfüllen —, werden wir der Statistik die Annahme zugrunde legen, daß innerhalb $\mathfrak{G}$ alle $\mathfrak{x}$ gleichberechtigt sind. Diese Annahme ist möglich und hat einen klaren Sinn, weil der $\mathfrak{x}$-Raum als metrischer Raum ein natürliches Volumenmaß trägt. Solche Gemenge entstehen namentlich durch Störungen, z. B. durch die Wärmebewegung und die Zusammenstöße der Partikeln, auf welche sich die Wahrscheinlichkeitsfeststellungen beziehen. Zunächst ist bei Mittelung über den ganzen Strahlenkörper

$$\langle x_i \bar{x}_i \rangle = \frac{1}{n}, \quad \langle x_i \bar{x}_k \rangle = 0 \quad (i \neq k).$$

Die Klammer $\langle\,\rangle$ bezeichnet den Mittelwert. Danach ist der Mittelwert der durch die Form (5) dargestellten Größe α, wenn über die auftretenden reinen Fälle gar nichts bekannt ist,

$$= \frac{1}{n}(a_{11} + a_{22} + \cdots + a_{nn}).$$

Die Summe der Glieder in der Hauptdiagonale, die Spur der Hermiteschen Form, stellt sich übrigens dadurch als eine Invariante gegenüber unitären Transformationen heraus.

Ein weiteres Problem dieser Art ist das folgende: α und β seien zwei bzw. durch A und B repräsentierte Größen. Ich führe die beiden aus den Eigenvektoren $\mathfrak{e}_i$ und $\mathfrak{e}_i^*$ von A bzw. B bestehenden normalen Koordinatensysteme ein:

$$A(\mathfrak{x}) = \sum_i a_i x_i \bar{x}_i, \quad B(\mathfrak{x}) = \sum_i b_i x_i^* \bar{x}_i^* \quad (\mathfrak{x} = \sum x_i \mathfrak{e}_i = \sum x_i^* \mathfrak{e}_i^*),$$

und die unitäre Transformation, welche zwischen ihnen vermittelt:

$$x_k^* = \sum_i t_{ik} x_i.$$

Es sei bekannt, daß die Größe α sicher in den Grenzen $a \leqq \alpha \leqq a'$ liegt; gefragt ist nach der Wahrscheinlichkeit W, mit welcher die Größe β in den Grenzen $b \leqq \beta \leqq b'$ liegt. Von den Eigenwerten der Form A mögen etwa $a_1, a_2, \ldots, a_\varrho$ dem Intervall a, a' angehören, während $b_1, b_2, \ldots, b_\sigma$ die Eigenwerte der Form B sind, welche sich zwischen b und b' finden. Dadurch, daß wir wissen, α liegt mit Sicherheit zwischen a und a', ist es ausgeschlossen, daß α einen von $a_1, a_2, \ldots, a_\varrho$ verschiedenen Eigenwert annimmt; die damit verträglichen reinen Fälle sind diejenigen, für welche $x_{\varrho+1} = \cdots = x_n = 0$ ist, sie gehören

dem von $\mathfrak{e}_1, \mathfrak{e}_2, \ldots, \mathfrak{e}_\varrho$ aufgespannten Teilraum $\mathfrak{R}_a^{a'}$ an. Der ins Quadrat erhobene Betrag der senkrechten Projektion eines beliebigen Vektors $\mathfrak{x}$ auf diesen Teilraum ist gegeben durch die Einzelform

$$E_a^{a'} = \sum_{i=1}^{\varrho} x_i \bar{x}_i = \sum_{i,k=1}^{n} e_{ik} x_i \bar{x}_k. \tag{14}$$

Die Wahrscheinlichkeit, mit der in einem reinen Fall $\mathfrak{x}$ die Größe β einen der Werte $b_1, b_2, \ldots, b_\sigma$ annimmt, ist andererseits gegeben durch die Einzelform

$$F_b^{b'} = \sum_{i=1}^{\sigma} x_i^* \bar{x}_i^* = \sum_{i,k=1}^{n} f_{ik} x_i \bar{x}_k; \quad f_{ik} = \sum_{s=1}^{\sigma} t_{is} \bar{t}_{ks}.$$

Nach unserer Anweisung hat man in $F_b^{b'}$ alle Variablen x_i außer den ersten ϱ gleich Null zu setzen und dann über den Teilraum $\mathfrak{R}_a^{a'}$ zu mitteln. Dabei ist

$$\langle x_i \bar{x}_k \rangle = \begin{cases} 1/\varrho \ (\text{für } i = k \leqq \varrho) \\ 0 \ (\text{für alle anderen Paare } i,\ k) \end{cases}$$

oder

$$\langle x_i \bar{x}_k \rangle = \frac{1}{\varrho} e_{ki} \quad (i,\ k = 1, 2, \ldots, n).$$

So kommt

$$W = \frac{1}{\varrho} \sum_{r=1}^{\varrho} f_{rr} = \frac{1}{\varrho} \sum_{i,k=1}^{n} f_{ik} e_{ki} = \frac{1}{\varrho} \sum_{r=1}^{\varrho} \sum_{s=1}^{\sigma} |t_{rs}|^2.$$

Hält man das Intervall aa' fest und will nur die relativen Wahrscheinlichkeiten miteinander vergleichen, die verschiedenen Intervallen bb' entsprechen, so kann man den konstanten Faktor $\frac{1}{\varrho}$ weglassen. Die Summe rechts ist die Spur von $E_a^{a'} F_b^{b'}$. Weil einer Hermiteschen Form die Abbildung mit derselben Koeffizientenmatrix unitär-invariant assoziiert ist, hat neben der Spurbildung auch die Zusammensetzung der Matrizen von Hermiteschen Formen einen invarianten Sinn. Infolgedessen genügt es, die Einzelformen $E_a^{a'}$, $F_b^{b'}$ in irgend einem normalen Koordinatensystem zu kennen, um daraus die gesuchten relativen Wahrscheinlichkeiten vermittelst der Formel

$$W = \text{Spur}\ (E_a^{a'} . F_b^{b'})$$

zu finden. Diese Art von Fragen über Gemenge zieht v. Neumann a. a. O. allein in Betracht. Sein Schlußresultat ist mit unserem natürlich inhaltlich identisch, aber seine Formel ist komplizierter. In der ganzen

Betrachtung kann α durch mehrere Größen ersetzt werden, die simultan beobachtbar sind, deren Hermitesche Formen sich also simultan auf Hauptachsen bringen lassen, desgleichen β.

Erst bei solchen Fragen über Gemenge spielt die Statistik eine Rolle, welche „relativ ist auf unsere Kenntnis und Unkenntnis“, wie Laplace sagt, oder auf Störungen, die man nicht im einzelnen verfolgen will, obwohl sie sich, wenigstens prinzipiell, verfolgen ließen. Die Wahrscheinlichkeit, von der in den reinen Fällen die Rede ist, hat hingegen eine völlig objektive Bedeutung, die nichts mit Störungen zu tun hat, und wird durch strenge Naturgesetze regiert.

II. Teil. Kinematik als Gruppe.

§ 5. Über Gruppen und ihre unitären Darstellungen. Für die unitären Abbildungen gilt ein analoges Theorem, wie das von der Hauptachsentransformation der Hermiteschen Formen: Zu einer gegebenen unitären Abbildung läßt sich ein solches normales Koordinatensystem $\mathfrak{e}_i$ finden, in welchem die Abbildung durch die Gleichungen

$$x'_k = e_k x_k \tag{15}$$

wiedergegeben wird. Die Eigenwerte e_k sind Zahlen vom absoluten Betrag 1, ihre Phasen φ_k, $e_k = e^{i\varphi_k}$, heißen die Drehwinkel der unitären Abbildung. Analoge Bemerkungen, wie für die Hauptachsentransformation der Hermiteschen Formen, greifen Platz betreffs der Eindeutigkeit, mit welcher Eigenwerte und Eigenvektoren bestimmt sind, sowie betreffs der simultanen Überführung mehrerer unitärer Abbildungen in die Normalform (15).

Aus einer Gruppe unitärer Abbildungen abstrahiert man das Gruppenschema, indem man die Abbildungen zu Elementen gleichgültiger Beschaffenheit degradiert und nur auf die Art ihrer Zusammensetzung achtet. Die abstrakte Gruppe ist also ein System von Elementen, innerhalb dessen durch „Komposition“ aus zwei Elementen a, b in bestimmter Reihenfolge ein Element ab des Systems entspringt; in solcher Weise, daß

1. das assoziative Gesetz gilt: $(ab)c = a(bc)$;
2. ein „Einheitselement“ 1 existiert, das die Gleichung $1s = s1 = s$ für jedes Element s der Gruppe erfüllt; und daß
3. zu jedem Element a ein inverses a^{-1} vorhanden ist mit der Eigenschaft $aa^{-1} = a^{-1}a = 1$.

Die Gruppe der unitären Abbildungen erscheint dann als eine Verwirklichung oder Darstellung der abstrakten Gruppe, welche dadurch zustande kommt, daß jedem Gruppenelement s eine unitäre Abbildung $U(s)$ in solcher Weise zugeordnet ist, daß allgemein

$$U(s)\,U(t) = U(st) \tag{16}$$

gilt [es folgt daraus sofort $U(1) = \mathbf{1}$]. Da das Gruppenschema aus der Darstellung abstrahiert wurde, ist die Darstellung getreu, d. h. verschiedenen Elementen entsprechen verschiedene Abbildungen U, oder, was dasselbe besagt, $U(s)$ ist $= \mathbf{1}$ nur für $s = 1$. Die Gruppe der unitären Abbildungen ist reduzibel, wenn in dem Vektorraum $\mathfrak{R}_n$, in welchem sich die unitären Abbildungen abspielen, ein linearer Unterraum $\mathfrak{R}_m$ existiert mit einer Dimensionszahl $m > 0$, aber $< n$, der gegenüber allen $U(s)$ invariant ist. Die Vektoren, welche zu allen in $\mathfrak{R}_m$ gelegenen senkrecht sind, bilden einen linearen Unterraum $\mathfrak{R}_{n-m}$: und es ist $\mathfrak{R}_n = \mathfrak{R}_m + \mathfrak{R}_{n-m}$ in dem Sinne, daß sich jeder Vektor auf eine und nur eine Weise in zwei Komponenten spalten läßt, von denen die erste $\mathfrak{R}_m$, die zweite $\mathfrak{R}_{n-m}$ angehört. Weil die $U(s)$ unitäre Transformationen sind, lassen sie außer $\mathfrak{R}_m$ auch $\mathfrak{R}_{n-m}$ invariant: Die Darstellung zerfällt in eine m-dimensionale und eine $(n-m)$-dimensionale. Wählt man das normale Koordinatensystem $\mathfrak{e}_i$ so, daß die ersten m Grundvektoren den Raum $\mathfrak{R}_m$ aufspannen, die letzten $n-m$ aber den Raum $\mathfrak{R}_{n-m}$, so kommt dieser Zerfall an den Koeffizientenmatrizen $U(s)$ unmittelbar zum Ausdruck. Man kann sich danach auf die Aufsuchung der irreduziblen Darstellungen beschränken. Für irreduzible Darstellungen gilt der wichtige Satz: Ist die unitäre Matrix A mit allen $U(s)$ vertauschbar: $A\,U(s) = U(s)\,A$, so ist $A = \varepsilon\,\mathbf{1}$ Multiplum der Einheitsmatrix $\mathbf{1}$. [Es ist dabei sogar unwesentlich, daß die $U(s)$ eine Gruppe bilden.]

Wir denken in erster Linie an endliche Gruppen. Zu jeder Gruppe gehört eine bestimmte „Größenalgebra“. Eine Größe im Gruppengebiet wird dadurch gegeben, daß jedem Gruppenelement s eine Zahl $\xi(s)$ zugeordnet wird. Die Größen haben demnach so viele Zahlkomponenten, wie es Gruppenelemente gibt, sie sind sozusagen die Vektoren im Gruppenraum, in dem jedes Element eine Dimension, einen Grundvektor bedeutet *. Die Größe ξ mit den Komponenten $\xi(s)$, die danach symbolisch mit $\sum \xi(s) \,.\, s$ bezeichnet werden mag, erscheint in

* Den in der mathematischen Literatur gebräuchlichen Namen Gruppenzahl vermeide ich, weil ich das Wort „Zahl“ für die gewöhnlichen Zahlen reservieren möchte.

der Verwirklichung der Elemente s durch die unitären Abbildungen $U(s)$ als die Matrix

$$X = \sum_s \xi(s)\,U(s). \tag{17}$$

Bildet man das Produkt zweier solcher Matrizen X, Y, welche zu den Größen ξ und η gehören, so entsteht wiederum eine Matrix Z, die zu einer bestimmten, durch ξ und η determinierten Größe ζ gehört. Denn es ist

$$\begin{aligned} Z = XY &= \sum_{t,t'} U(t)\,U(t')\,\xi(t)\,\eta(t') = \sum_{t,t'} U(tt')\,\xi(t)\,\eta(t') \\ &= \sum_s U(s)\,\zeta(s), \quad \zeta(s) = \sum_{tt'=s} \xi(t)\,\eta(t'). \end{aligned} \tag{18}$$

Die Summe in (18) erstreckt sich über alle Paare von Elementen t, t', deren Kompositum $tt' = s$ ist. Man kann sie als einfache Summe über alle Gruppenelemente t, aber weniger symmetrisch auch so schreiben:

$$\zeta(s) = \sum_t \xi(st^{-1})\,\eta(t) = \sum_t \xi(t)\,\eta(t^{-1}s).$$

(18) ist also das Multiplikationsgesetz der Größen im Gruppengebiet. Die Größen können danach, in genauer Anschmiegung an die zugehörigen Matrizen, addiert werden, mit Zahlen multipliziert und untereinander multipliziert werden; in solcher Weise, daß die wichtigsten algebraischen Axiome erfüllt bleiben. (Nur das kommutative Gesetz der Multiplikation und das Axiom, welches Nullteiler ausschließt, gelten nicht.)

Die Größe ξ heißt reell, wenn ihre Komponenten der Gleichung

$$\xi(s^{-1}) = \bar{\xi}(s) \tag{19}$$

genügen. Die zugehörige Matrix X ist dann Hermitesch. Denn aus

$$U(s)\,U(s^{-1}) = 1 \quad \text{zusammen mit} \quad \bar{U}^*(s)\,U(s) = 1$$

folgt $\bar{U}^*(s) = U(s^{-1})$. Darum gilt, unter der Voraussetzung (19),

$$\bar{X}^* = \sum_s \bar{\xi}(s)\,\bar{U}^*(s) = \sum_s \xi(s^{-1})\,U(s^{-1}) = \sum_s \xi(s)\,U(s) = X.$$

Den Bereich der reellen Größen verläßt man nicht durch Addition, Multiplikation der Größen untereinander und durch ihre Multiplikation mit reellen Zahlen*.

Für uns kommen vorzugsweise die Abelschen Gruppen in Betracht, bei welchen die Komposition der Elemente kommutativ ist:

* Von der natürlichen und wichtigen Rolle, welche diese Begriffe in der Darstellungstheorie spielen, die sich nachher auch als die grundlegenden in der Quantenmechanik herausstellen werden, kann man nur einen Eindruck gewinnen durch das Studium dieser Theorie. Es sei insbesondere verwiesen auf: F. Peter und H. Weyl, Math. Ann. 97, 737, 1927.

$st = ts$. Eine endliche Abelsche Gruppe besitzt eine Basis $a_1, a_2, \ldots, a_f$. Das sind f Elemente der Gruppe mit folgenden Eigenschaften: Bedeuten $h_1, h_2, \ldots, h_f$ ihre Ordnungen, so erhält man alle Gruppenelemente in der Form

$$s = a_1^{z_1} a_2^{z_2} \ldots a_f^{z_f}, \tag{20}$$

wenn z_i ein volles Restsystem mod. h_i, z. B. die Zahlen $1, 2, \ldots, h_i$ durchläuft. (Ordnung h eines Elementes a ist der niederste Exponent, für welchen a^h gleich dem Einheitselement 1 ist.) Die Auswahl der Basiselemente kann so normiert werden, daß h_2 ein Teiler von h_1, h_3 ein Teiler von $h_2, \ldots, h_f$ ein Teiler von h_{f-1} ist. Unter diesen Umständen ist die Zahl der Basiselemente und die Teilerreihe $(h_1, h_2, \ldots, h_f)$ ihrer Ordnungen eindeutig durch die Gruppe bestimmt. Jene Teilerreihe charakterisiert umgekehrt vollständig die Struktur der Gruppe.

Die Aufsuchung der irreduziblen Darstellungen einer Abelschen Gruppe ist sehr einfach. Da nämlich die unitären Matrizen $U(s)$ in diesem Falle vertauschbar sind, kann man sie nach einem oben erwähnten Satz alle gleichzeitig „auf Hauptachsen bringen"; die Darstellung zerfällt also in lauter eindimensionale, es gibt nur eindimensionale irreduzible Darstellungen:

$$x' = \varepsilon(s) \,.\, x.$$

Dabei ist die Abhängigkeit der Zahl $\varepsilon(s)$ vom Gruppenelement s so zu beschreiben: Dem Basiselement a_i korrespondiert eine h_i-te Einheitswurzel ε_i, und es ist für (20):

$$\varepsilon(s) = \varepsilon_1^{z_1} \varepsilon_2^{z_2} \ldots \varepsilon_f^{z_f}$$

(Charaktere einer Abelschen Gruppe).

Aber das Darstellungsproblem stellt sich für uns in etwas anderer Gestalt, als es bislang besprochen wurde. Denn in der Quantenmechanik haben nicht die Vektoren eine Bedeutung, sondern lediglich die Strahlen; sie kennzeichnen die verschiedenen reinen Fälle. Wir gehen also zu dem homogenen Standpunkt über, für welchen die unitäre Matrix U nicht eine Abbildung des Vektor-, sondern des Strahlenkörpers bedeutet und demgemäß mit der Abbildung εU zusammenfällt. So soll das Wort Darstellung in Zukunft verstanden werden: als getreue Darstellung durch Drehungen des Strahlenkörpers*. Die charakteristische Forderung lautet nunmehr:

$$U(s)\,U(t) \simeq U(st). \tag{21}$$

* Tiefgehende Untersuchungen über das Darstellungsproblem in diesem Sinne hat I. Schur angestellt: Crelles Journ. **127**, 20, 1904 und **132**, 85, 1907.



Wir können den willkürlichen Faktor ε in jedem $U(s)$ nach Gutdünken fixieren („Eichung"). Als Gleichung wird dann (21) so zu lesen sein:

$$U(s)\,U(t) = \delta(s,t)\,U(st),$$

wo δ eine von s und t abhängige Zahl vom absoluten Betrag 1 ist. Die Angabe einer Größe ξ im Gruppengebiet ist relativ auf die benutzte Eichung; wird die Eichung gemäß der Formel $U(s) \to \varepsilon(s)\,U(s)$ verändert, so müssen die Komponenten $\xi(s)$ jeder Größe ξ ersetzt werden durch $\varepsilon^{-1}(s)\,\xi(s)$. Das Multiplikationsgesetz lautet

$$\zeta(s) = \sum_{tt'=s} \delta(t,t')\,\xi(t)\,\eta(t').$$

Die Beschreibung (19) der reellen Größen ξ ist nur dann zutreffend, wenn die Eichung so eingerichtet wurde, daß $U(s^{-1}) = U^{-1}(s)$ ist. Für eine irreduzible Darstellung gilt nach wie vor der Satz: Ist die feste Drehung A mit allen $U(s)$ vertauschbar, $A^{-1}\,U(s)\,A = U(s)$, so ist $A \simeq \mathbf{1}$.

Die eindimensionalen Darstellungen verlieren jetzt jedes Interesse; denn die einzige eindimensionale Drehung ist die Identität. Aber im gegenwärtigen Sinne gibt es auch für Abelsche Gruppen mehrdimensionale irreduzible Darstellungen. Nicht freilich, wenn die Abelsche Gruppe zyklisch ist, aus den Wiederholungen eines einzigen Elementes a besteht:

$$1, a, a^2, \ldots, a^{h-1} \qquad (a^h = 1).$$

Denn ist A die a korrespondierende Matrix in der Darstellung, so ist $A^h = \varepsilon\,\mathbf{1}$. Indem man A durch den Zahlfaktor $\sqrt[h]{\varepsilon}$ dividiert, erreicht man eine solche Eichung des A, daß $A^h = \mathbf{1}$ wird. Dann bilden aber die Potenzen von A eine Darstellung der zyklischen Gruppe im alten inhomogenen Sinne. Wir illustrieren daher das Gesagte durch die einfachste nicht-zyklische Abelsche Gruppe. Das ist die Vierergruppe. Sie besteht aus vier Elementen $1, a, b, c$, und ist beschrieben durch die Kompositionsregel

$$a^2 = b^2 = c^2 = 1,$$

$$bc = cb = a, \qquad ca = ac = b, \qquad ab = ba = c.$$

Eine irreduzible mit ihr isomorphe Drehungsgruppe ist die folgende $\mathfrak{B}$:

$$U(1) = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{Vmatrix}, \quad U(a) = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{Vmatrix}, \quad U(b) = \begin{Vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{Vmatrix},$$

$$U(c) = \begin{Vmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{Vmatrix}. \tag{22}$$

Die Eichung ist so gewählt, daß $U^2(a)$ oder $U(a)\,U(a^{-1}) = \mathbf{1}$ ist und Entsprechendes für die übrigen Elemente gilt. Die „reellen Größen"

$$\varrho\, 1 + \xi a + \eta b + \zeta c \tag{23}$$

sind also jene, deren Komponenten $\varrho, \xi, \eta, \zeta$ reelle Zahlen sind. Ihre Algebra ist die einfachste nicht-kommutative, welche existiert: die der Quaternionen (genauer derjenigen Quaternionen, von denen die skalare Komponente reell ist, die drei vektoriellen rein imaginär). In der Darstellung $\mathfrak{B}$ erscheint die Größe (23) als die Matrix

$$X = \begin{Vmatrix} \varrho + \xi, & \eta + i\zeta \\ \eta - i\zeta, & \varrho - \xi \end{Vmatrix}.$$

Die Irreduzibilität geht ohne weiteres daraus hervor, daß zwischen den vier Koeffizienten dieser Matrix, wenn ϱ, ξ, η, ζ als Variable betrachtet werden, keine homogene lineare Relation mit konstanten Zahlkoeffizienten besteht. Wir kennen dieses Beispiel schon vom magnetischen Elektron her. Allgemein werden wir erkennen, daß eine irreduzible Abelsche Drehungsgruppe im Strahlenkörper der reinen Fälle der Kinematik eines physikalischen Systems zugrunde liegt; die reellen Größen in diesem Gruppengebiet sind die physikalischen Größen des Systems.

Innerhalb einer Abelschen Drehungsgruppe gilt für die (irgendwie geeichten) Matrizen zweier Drehungen A und B eine Gleichung

$$AB = \varepsilon BA. \tag{24}$$

Wir haben uns zu überlegen, in welcher Weise sie erfüllt sein kann. Bildet man auf beiden Seiten die Determinante, so ergibt sich $\varepsilon^n = 1$, ε ist also eine n-te Einheitswurzel. Ferner erhält man durch Induktion für $k = 1, 2, 3, \ldots$:

$$\left.\begin{aligned} A^k B &= \varepsilon^k B A^k, \\ \text{ebenso}\qquad A B^l &= \varepsilon^l B^l A. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Kombiniert man beide Gleichungen, indem man die zweite auf A^k und B statt auf A und B anwendet, so erhält man die allgemeinere Regel

$$A^k B^l = \varepsilon^{kl} B^l A^k. \tag{26}$$

Weiter notieren wir die Gleichung

$$(AB)^k = \varepsilon^{\frac{k(k+1)}{2}} \,.\, B^k A^k. \tag{27}$$

Sie folgt sogleich durch Schluß von k auf $k+1$, indem man die erste Formel (25) heranzieht. Setzen wir in (25) insbesondere $k = n$, so kommt $A^n B = B A^n$. Wenn die Abelsche Drehungsgruppe irreduzibel ist, erschließt man aus dieser Vertauschbarkeit von A^n mit allen Gruppenelementen B: $A^n \simeq \mathbf{1}$. Die Ordnungen aller Elemente einer irre-

duziblen Abelschen Drehungsgruppe in n Dimensionen sind demnach Teiler von n.

Liegt eine endliche Abelsche Gruppe in abstracto vor, (20), so wird man zur Aufsuchung ihrer getreuen irreduziblen n-dimensionalen Darstellungen folgendermaßen verfahren. Für jedes Basiselement, z. B. $a_1 = a$ von der Ordnung $h_1 = h$, eicht man $U(a) = A$ in solcher Weise, daß $A^h = 1$ ist. Nachdem dies geschehen, eiche man $U(s)$ für das Element (20) durch die Festsetzung

$$U(s) = A_1^{z_1} A_2^{z_2} \ldots A_f^{z_f}.$$

Es kommt nun wesentlich auf die Bestimmung der Kommutatorzahlen ε_{ik} in den Gleichungen

$$A_i A_k = \varepsilon_{ik} A_k A_i \quad (i > k; \quad i, k = 1, 2, \ldots, f) \tag{28}$$

an. Da aus (28)

$$A_i^{h_i} A_k = \varepsilon_{ik}^{h_i} A_k A_i^{h_i},$$

das ist

$$A_k = \varepsilon_{ik}^{h_i} A_k$$

folgt, muß ε_{ik} eine h_i-te Einheitswurzel sein.

§ 6. Übertragung auf kontinuierliche Gruppen. Eine infinitesimale unitäre Abbildung ist eine solche, welche unendlich wenig von der Identität abweicht, durch die also alle Vektoren $\mathfrak{x} = (x_i)$ nur unendlich kleine Änderungen $d\mathfrak{x} = (dx_i)$ erfahren. Der analoge Begriff für reelle orthogonale Abbildungen des dreidimensionalen Raumes ist aus der Kinematik des starren Körpers geläufig: bei der kontinuierlichen Drehung eines Kreisels wird von Schritt zu Schritt eine infinitesimale Drehung vollzogen. Ein anderes einfaches Beispiel ist der Prozeß der kontinuierlichen Verzinsung zu festem Zinssatz, der eine Größe x in jedem Zeitelement dt mit dem Faktor $1 + c\,dt$ multipliziert, ihr also den Zuwachs $dx = cx\,dt$ erteilt. Der Erfolg wird sein, daß sie im Zeitraum t von x auf $e^{ct}.x$ angewachsen ist. Um die unendlich kleinen Größen zu vermeiden, ist es auch hier zweckmäßig, eine (rein fiktive) Zeit τ einzuführen und daher die infinitesimale unitäre Abbildung in der Form zu schreiben

$$\frac{d\mathfrak{x}}{d\tau} = \mathfrak{x}\,C, \qquad \frac{dx_k}{d\tau} = \sum_i c_{ik} x_i. \tag{29}$$

Die Forderung, daß $\sum x_i \bar{x}_i$ invariant bleiben soll, drückt sich in der Gleichung aus

$$\sum_k \left(x_k \frac{d\bar{x}_k}{d\tau} + \bar{x}_k \frac{dx_k}{d\tau} \right) = 0 \quad \text{oder} \quad \sum_{i,k} (c_{ik} + \bar{c}_{ki})\, x_i \bar{x}_k = 0.$$

Die Hermitesche Form auf der linken Seite kann aber nur dann identisch in den x_i verschwinden, wenn alle ihre Koeffizienten Null sind. So ergeben sich die Bedingungen der schiefen Symmetrie

$$\bar{c}_{ki} = -c_{ik}, \qquad \bar{C}^* = -C.$$

Setzt man $C = iA$, so ist A eine Hermitesche Matrix. Resultat: Mit jeder Hermiteschen Form A ist in unitär-invarianter Weise (vgl. § 1) die infinitesimale unitäre Abbildung

$$\frac{d\mathfrak{x}}{d\tau} = i\mathfrak{x}A$$

verbunden. Der Satz von der Hauptachsentransformation der Hermiteschen Formen stellt sich dadurch als der infinitesimale Grenzfall des entsprechenden Theorems für unitäre Abbildungen heraus. Diejenigen infinitesimalen Abbildungen, welche alle Strahlen ungeändert lassen, haben die Form

$$\frac{d\mathfrak{x}}{d\tau} = ic\mathfrak{x},$$

mit einem reellen Zahlfaktor c. Der homogene Standpunkt verlangt also hier, daß A nicht von $A + c\,\mathbf{1}$ unterschieden wird.

Indem man in jedem Zeitelement $d\tau$ die gleiche infinitesimale unitäre Abbildung (29) wiederholt, erhält man durch Integration von (29)

$$\mathfrak{x}(\tau) = \mathfrak{x}\,U(\tau).$$

$U(\tau)$ ist die endliche Drehung, welche im Zeitraum τ vor sich geht. Es ist natürlich

$$U(\tau + \tau') = U(\tau)\,U(\tau').$$

Die $U(\tau)$ bilden also eine einparametrige kontinuierliche Gruppe; gegenüber der Zusammensetzung verhält sich der Zeitparameter τ additiv. Vgl. den oben geschilderten Prozeß der kontinuierlichen Verzinsung! Die Integration von (29) kann in der gleichen Weise vorgenommen werden wie in diesem einfachsten Fall. Unter Benutzung einer gegen ∞ strebenden ganzen Zahl m zerlegt man die Zeit τ in Elemente $\frac{\tau}{m}$. In jedem der m Zeitelemente erfährt $\mathfrak{x}$ die Transformation $\mathbf{1} + \frac{\tau}{m}C$; daher ist

$$U(\tau) = \lim_{m=\infty}\left(\mathbf{1} + \frac{\tau C}{m}\right)^m = e^{\tau C}.$$

Die Konvergenz kann ebenso leicht bewiesen werden wie im eindimensionalen Fall, wenn C eine Zahl ist. Auch ergibt sich die Potenzreihe

$$U(\tau) = \mathbf{1} + \frac{\tau}{1!}C + \frac{\tau^2}{2!}C^2 + \cdots. \tag{30}$$

Eine andere Methode ist die sukzessive Approximation; sie setzt nicht voraus, daß C von τ unabhängig ist. Als nullte Approximation wird das für $\tau = 0$ vorgegebene $\mathfrak{x}$ genommen, allgemein wird die l-te aus der $(l - 1)$-ten Annäherung mittels der Gleichung

$$\frac{d\mathfrak{x}_l}{d\tau} = \mathfrak{x}_{l-1} C \quad \text{zu} \quad \mathfrak{x}_l(\tau) = \mathfrak{x} + \int_0^\tau \mathfrak{x}_{l-1}(\tau)\, C\, d\tau$$

bestimmt. Die Annäherungen $\mathfrak{x}_l(\tau)$ konvergieren mit $l \to \infty$ gegen die gesuchte Grenze $\mathfrak{x}(\tau)$. Es ergibt sich für $\mathfrak{x}(\tau)$ eine unendliche Reihe:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \int\int \cdots \int_{(0 \leqq \tau_1 \leqq \tau_2 \leqq \cdots \leqq \tau_l \leqq \tau)} C(\tau_1)\, C(\tau_2) \ldots C(\tau_l)\, d\tau_1\, d\tau_2 \ldots d\tau_l. \tag{31}$$

Bei zeitunabhängigem C kommt wieder die Gleichung (30) heraus.

Eine Zwischenbemerkung: Es wurde erwähnt, daß in der Physik meist Formen mit unendlich vielen Variablen eine Rolle spielen. Die Theorie der Hermiteschen Formen von unendlich vielen Veränderlichen unter dem Einfluß unitärer Transformationen wurde von Hilbert und Hellinger entwickelt, unter der Voraussetzung, daß die Form beschränkt ist, d. h. daß eine Konstante M existiert, unter der die Werte der Form ihrem absoluten Betrage nach für alle Vektoren vom Betrage 1 bleiben*. Die in der Physik vorkommenden Formen genügen dieser Bedingung nicht. Eine Erweiterung der Theorie, welche den physikalischen Anforderungen genügt, hat v. Neumann a. a. O. in Aussicht gestellt. Es ergibt sich hier die Aufgabe, das Analoge für die unitären Abbildungen zu leisten. Für sie wird die Theorie wesentlich befriedigender ausfallen, weil keinerlei spezielle, die Konvergenz garantierende Voraussetzungen zu machen sind, wie es die Hilbertsche Annahme der Beschränktheit war. Denn der Begriff der unitären Abbildung bringt es mit sich, daß in der Matrix die Quadratsumme der absoluten Beträge jeder Zeile und jeder Spalte konvergiert, nämlich $= 1$ ist. (Die mathematische Durchführung soll an anderer Stelle gegeben werden.) Der integrale Standpunkt ist in begrifflicher Hinsicht dem infinitesimalen immer überlegen, er läßt zugleich die natürlichen Grenzen der differentiellen Begriffsbildungen erkennen. In diesem Sinne ist es zweckmäßig, da mit einer Größe α ja immer auch ihre reellen konstanten Multipla $k\alpha$ als physikalische Größen auftreten, diese zu ersetzen durch $e^{ik\alpha}$, die Hermiteschen Matrizen kA

* D. Hilbert, Grundzüge einer allgemeinen Theorie der Integralgleichungen, Leipzig 1912, insbesondere IV. Abschnitt. E. Hellinger, Crelles Journal **136**, 1, 1910.

durch die unitären e^{ikA}. Mit A erscheinen sie zugleich auf Hauptachsen transformiert, wobei an Stelle der a_μ die Zahlen e^{ika_μ} als Eigenwerte sich ergeben.

Doch nun zu den unendlichen Gruppen! Eine unendliche Gruppe kann diskontinuierlichen Charakter haben, wie die in der Lehre von der Kristallstruktur auftretende Gruppe der Gittertranslationen des Raumes, deren Komponenten in bezug auf die drei Achsen x, y, z ganze Zahlen sind. Es können auch gemischte kontinuierlich-diskrete Gruppen vorkommen, wie die Gruppe aller Raumtranslationen, deren x-Komponente ganzzahlig ist. Doch haben wir jetzt insbesondere die kontinuierlichen Gruppen im Auge. Eine solche denkt man sich nach S. Lie erzeugt durch ihre infinitesimalen Elemente. Ist die Gruppe eine f-parametrige kontinuierliche Mannigfaltigkeit $\mathfrak{G}$, so sind die infinitesimalen Elemente die Stellen auf der Gruppenmannigfaltigkeit, welche der Einheitsstelle 1 unendlich benachbart sind, oder die von 1 ausgehenden Linienelemente. Sie bilden also eine f-dimensionale lineare Mannigfaltigkeit. Halten wir uns sogleich an die Darstellung, an die konkreten unitären Abbildungen statt an die abstrakten Elemente, so haben wir mithin eine f-dimensionale lineare Schar schiefer Matrizen vor uns:

$$\mathfrak{g}: \quad C_1 d\sigma_1 + C_2 d\sigma_2 + \cdots + C_f d\sigma_f, \tag{32}$$

innerhalb deren $C_1, C_2, \ldots, C_f$ eine willkürlich gewählte Basis ist und die Zahlparameter $d\sigma_1, d\sigma_2, \ldots, d\sigma_f$ aller reellen Werte fähig sind. Setzt man in (32) $d\sigma_i = \alpha_i d\tau$ und iteriert diese infinitesimale Abbildung, die man sich im Zeitelement $d\tau$ vollzogen denkt, so gelangt man nach Ablauf der Zeit τ, wenn an Stelle von $\alpha_i\tau$ jetzt wieder σ_i geschrieben wird, zu

$$U(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_f) = e^{\sigma_1 C_1 + \sigma_2 C_2 + \cdots + \sigma_f C_f}. \tag{33}$$

Innerhalb der infinitesimalen Gruppe $\mathfrak{g}$ gibt sich die Komposition an den Parametern $d\sigma$ als Addition kund. Es könnte darum so scheinen, daß jede lineare Schar (32) eine f-parametrige kontinuierliche Gruppe nach der Formel (33) erzeugt. Das ist aber nicht der Fall, wie die folgende Betrachtung lehrt, die nach dem Muster bekannter Integrabilitätsüberlegungen verläuft. Sie nutzt für die infinitesimalen Elemente die Tatsache aus, daß mit zwei Abbildungen U, V auch der Kommutator $UVU^{-1}V^{-1}$ in der Gruppe enthalten sein muß. Sind also C, C' zwei in der Schar $\mathfrak{g}$ vorkommende Matrizen, so gehören die infinitesimalen Abbildungen

$$d\mathfrak{x} = \mathfrak{x}\, C\, d\tau \quad \text{und} \quad d'\mathfrak{x} = \mathfrak{x}\, C'\, d\tau'$$

zur Gruppe. Führt man sie beide hintereinander aus, das eine Mal in der Reihenfolge d, d', das andere Mal in der Reihenfolge d', d, so ist die Differenz der dadurch aus $\mathfrak{x}$ entstehenden Vektoren

$$\Delta \mathfrak{x} = d d' \mathfrak{x} - d' d \mathfrak{x} = \mathfrak{x}(C C' - C' C)\, d\tau\, d\tau'.$$

Diese infinitesimale Abbildung ist der gesuchte Kommutator. Infolgedessen muß mit C und C' auch immer $CC' - C'C$ der Schar $\mathfrak{g}$ angehören. An der Basis formuliert, heißt das, daß die Matrizen $C_i C_k - C_k C_i$ sich linear mittels reeller Zahlkoeffizienten aus $C_1, C_2, \ldots, C_f$ kombinieren müssen. Diese von Lie aufgestellte Bedingung, deren Herleitung leicht streng zu machen ist, ist nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend*.

Die Gruppe ist Abelsch, wenn der Kommutator irgend zweier Elemente gleich **1** ist. In diesem Falle müssen die Matrizen C_i den Gleichungen

$$C_i C_k - C_k C_i = 0 \tag{34}$$

genügen, d. h. sie müssen vertauschbar sein. Für zwei vertauschbare Matrizen A und B gilt

$$e^{A+B} = e^A \cdot e^B;$$

das ergibt sich genau wie für Zahlen. Die Gleichung (34), d. i. die Vertauschbarkeit der infinitesimalen Elemente, genügt also, wie das eigentlich selbstverständlich ist, um den Abelschen Charakter der ganzen Gruppe sicherzustellen, es gilt auf Grund von (34)

$$U(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_f)\, U(\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_f) = U(\sigma_1 + \tau_1, \sigma_2 + \tau_2, \ldots, \sigma_f + \tau_f).$$

Jede f-parametrige Abelsche Gruppe ist danach isomorph mit der Gruppe der Translationen in einem f-dimensionalen Raume. Die C_i spielen eine analoge Rolle wie die Basis bei den endlichen Abelschen Gruppen.

Wir werden es zwar mit einer Abelschen Gruppe zu tun haben, aber die Abbildungen sind als solche des Strahlenkörpers zu verstehen. Überall ist das Zeichen $=$ zwischen unitären Abbildungen durch $\simeq$ zu ersetzen. An Stelle der Bedingungen (34) treten danach solche von der Form

$$C_\mu C_\nu - C_\nu C_\mu = i c_{\mu\nu} \mathbf{1}.$$

$c_{\mu\nu}$ ist ein schiefsymmetrisches System reeller Zahlen. Der Kommutator der infinitesimalen Abbildungen mit den Matrizen

$$A = \sigma_1 C_1 + \cdots + \sigma_f C_f \quad \text{und} \quad B = \tau_1 C_1 + \cdots + \tau_f C_f$$

ist

$$AB - BA = i \sum_{\mu,\nu} c_{\mu\nu} \sigma_\mu \tau_\nu \cdot \mathbf{1}.$$

* Genaueres ist etwa nachzulesen bei: H. Weyl, Mathematische Analyse des Raumproblems, Berlin 1923, S. 33—36, und die dazu gehörigen Anhänge.

Die schiefsymmetrische Form

$$\sum_{\mu,\nu} c_{\mu\nu}\sigma_\mu \tau_\nu = h(\sigma, \tau),$$

welche eine von der Basis unabhängige Bedeutung hat, nenne ich die **Kommutatorform**. Wendet man (26) an für eine gegen ∞ konvergierende Zahl $k = l = m$ und $1 + \frac{A}{m}$, $1 + \frac{B}{m}$ an Stelle von A und B, so erhält man im Limes als den Kommutator irgend zweier Elemente der Gruppe $U(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_f) = U(\sigma)$ und $U(\tau)$:

$$U(\sigma)\,U(\tau)\,U^{-1}(\sigma)\,U^{-1}(\tau) = e\big(h(\sigma,\tau)\big)\cdot \mathbf{1}. \tag{35}$$

[Um der Leserlichkeit willen schreibe ich oft $e(x)$ statt e^{ix}.] Dieselbe Einsetzung in (27) mit nachfolgendem Grenzübergang liefert noch

$$U(\sigma+\tau) = e\big(\tfrac{1}{2}h(\sigma,\tau)\big)\,U(\tau)\,U(\sigma) = e\big(-\tfrac{1}{2}h(\sigma,\tau)\big)\,U(\sigma)\,U(\tau).$$

Wenn die Drehungsgruppe **irreduzibel** ist, kann ein festes $U(\sigma)$ nur dann mit **allen** $U(\tau)$ vertauschbar sein, wenn es $\simeq 1$ ist, d. h. wenn die Parameter σ_i verschwinden. Das besagt, daß die Kommutatorform nicht-ausgeartet ist, nämlich für ein festes Wertsystem σ_i nicht identisch in τ_i verschwinden kann, ohne daß alle $\sigma_i = 0$ sind. (Es kommt das darauf hinaus, daß die Determinante $|c_{ik}| \neq 0$ ist.) Eine solche Form existiert nur, wenn die Variablenzahl f **gerade** ist, und ihr kann durch geeignete Wahl der Basis (dadurch, daß die Variablen σ_i und τ_i kogredient einer geeigneten linearen Transformation unterworfen werden) eine numerisch eindeutig bestimmte Gestalt verliehen werden: Die Koeffizientenmatrix $\|c_{ik}\|$ zerfällt in lauter zweireihige Quadrate $\left\|\begin{matrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{matrix}\right\|$, die sich längs der Hauptdiagonale aneinanderreihen. Es ist dann zweckmäßiger, $2f$ an Stelle von f zu schreiben, die so eingeführte „**kanonische Basis**" mit

$$iP_\nu,\ iQ_\nu \qquad (\nu = 1, 2, \ldots, f)$$

zu bezeichnen und die zugehörigen kanonisch gepaarten Parameter mit σ_ν, τ_ν. Der Faktor i ist beigefügt, um auf **Hermitesche** Formen P_ν, Q_ν zu kommen. Es gelten die Vertauschungsrelationen

$$\left.\begin{array}{ll} i(P_\nu Q_\nu - Q_\nu P_\nu) = \mathbf{1}, & i(P_\mu Q_\nu - Q_\nu P_\mu) = 0 \text{ für } \mu \neq \nu, \\ \text{und} & \\ P_\mu P_\nu - P_\nu P_\mu = 0, & Q_\mu Q_\nu - Q_\nu Q_\mu = 0 \text{ für alle } \mu, \nu. \end{array}\right\} \tag{36}$$

Die

$$U(\sigma) = e(\sigma_1 P_1 + \sigma_2 P_2 + \cdots + \sigma_f P_f)$$

bilden für sich eine f-parametrige Abelsche Gruppe unitärer (Vektor-) Abbildungen, ebenso die

$$V(\tau) = e(\tau_1 Q_1 + \tau_2 Q_2 + \cdots + \tau_f Q_f).$$

Hingegen ist

$$U(\sigma) V(\tau) U^{-1}(\sigma) V^{-1}(\tau) = e(\sigma_1 \tau_1 + \cdots + \sigma_f \tau_f) . 1$$

und

$$e(\sigma_1 P_1 + \cdots + \sigma_f P_f + \tau_1 Q_1 + \cdots + \tau_f Q_f)$$

$$= e\left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{f} \sigma_i \tau_i\right) V(\tau) U(\sigma) = e\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{f} \sigma_i \tau_i\right) U(\sigma) V(\tau). \quad (37)$$

§ 7. Ersatz der kanonischen Variablen durch die Gruppe. Das Elektron. Unsere Entwicklungen sind bis zu dem Punkte gediehen, wo die Verbindung mit der Quantenmechanik in die Augen springt. Liegt ein mechanisches System von f Freiheitsgraden vor, so genügen ja die Hermiteschen Matrizen, welche die kanonischen Variablen repräsentieren, gerade den Relationen (36), bis auf den Faktor $h/2\pi$, von dem noch die Rede sein wird und den wir einstweilen in die Maßeinheiten hineinstecken. Nehmen wir die Zahl der Freiheitsgrade f zunächst $= 1$ und bezeichnen in der üblichen Weise die kanonischen Variablen mit p, q, ihre repräsentierenden Formen mit P, Q, so sagt die Relation

$$i(PQ - QP) = 1 \quad (38)$$

aus, daß die beiden durch die Matrizen iP, iQ gekennzeichneten infinitesimalen Drehungen des Strahlenkörpers vertauschbar sind. Die durch sie erzeugte Abelsche Drehungsgruppe besteht aus den Drehungen

$$U(\sigma, \tau) = e(P\sigma + Q\tau) \quad (39)$$

(σ, τ reelle Parameter, die sich bei Zusammensetzung additiv verhalten). Die reelle Größe im Gruppengebiet, deren Komponenten $\xi(\sigma, \tau)$ der Gleichung (19) oder

$$\bar{\xi}(\sigma, \tau) = \xi(-\sigma, -\tau) \quad (40)$$

genügen, erscheint als die Hermitesche Form

$$F = \int\int_{-\infty}^{+\infty} e(P\sigma + Q\tau)\, \xi(\sigma, \tau)\, d\sigma\, d\tau. \quad (41)$$

Eine physikalische Größe ist durch ihren Funktionsausdruck $f(p, q)$ in den kanonischen Variablen p, q mathematisch definiert. Es blieb ein Problem, wie ein derartiger Ausdruck auf die Matrizen zu übertragen war. Ohne weiteres klar war das nur für die Potenzen p^k, q^l und damit für Polynome. Freilich trat schon hier die Schwierigkeit auf, daß man nicht wußte, ob man einen Term wie $p^2 q$ als $P^2 Q$ oder $Q P^2$ oder $P Q P$ usw.

zu interpretieren hatte. Der Ansatz ist offenbar viel zu formal. Unsere gruppentheoretische Auffassung zeigt sogleich den rechten Weg: die Hermitesche Form (41) repräsentiert die Größe

$$f(p, q) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\!\!\int e(p\sigma + q\tau)\,\xi(\sigma, \tau)\,d\sigma\,d\tau. \tag{42}$$

Nach dem Fourierschen Integraltheorem läßt sich ja jede Funktion $f(p, q)$ in dieser Form eindeutig entwickeln, und wenn f eine reellwertige Funktion der reellen Veränderlichen p, q ist, genügt $\xi(\sigma, \tau)$ gerade der Bedingung (40). Die Integralentwicklung (42) ist nicht immer ganz wörtlich zu verstehen; das wesentliche ist nur, daß rechts eine lineare Kombination der $e(p\sigma + q\tau)$ steht, in denen σ und τ beliebige reelle Werte annehmen können. Wenn z. B. q eine zyklische Koordinate ist, die nur mod. 2π zu verstehen ist, so daß alle in Betracht kommenden Funktionen periodisch in q mit der Periode 2π sind, wird die Integration nach τ ersetzt werden müssen durch eine Summation über alle ganzen Zahlen τ; wir haben dann den Fall einer gemischten kontinuierlich-diskreten Gruppe. Die Einschränkungen, denen $f(p, q)$ unterworfen sein muß, damit sie eine Entwicklung des Typus (42) gestattet, könnten noch Bedenken erregen. Nun wissen wir aber, daß es eigentlich gilt, $e\big(kf(p, q)\big)$ so zu entwickeln (k irgend eine reelle Konstante), und in dieser Fassung läßt sich die Aufgabe nach neueren Untersuchungen von N. Wiener, Bochner und Hardy in zwingender Weise eindeutig erledigen*.

Die Übertragung auf f Freiheitsgrade liegt auf der Hand. Insbesondere sahen wir, wie aus der Forderung der Irreduzibilität im Falle der kontinuierlichen Gruppen die charakteristische kanonische Paarung entspringt. Für endliche Gruppen freilich existiert nicht ein so einheitliches Schema. Das ist im Einklang mit den physikalischen Tatsachen. Denn aus den Entwicklungen von P. Jordan** ging bereits hervor, daß beim magnetischen Elektron σ_y so gut wie σ_z als

* N. Wiener, On representations of functions by trigonometrical integrals, Math. ZS. **24**, 575, 1926; S. Bochner und G. H. Hardy, Note on two theorems of N. Wiener, Journ. Lond. Math. Soc. **1**, 240, 1926; S. Bochner, Darstellung reell variabler und analytischer Funktionen durch verallgemeinerte Fourier- und Laplaceintegrale, Math. Ann. **97**, 635, 1927; vgl. dazu ferner die von H. Bohr stammende Theorie der fastperiodischen Funktionen; am einfachsten bei H. Weyl, Math. Ann. **97**, 338, 1926.

** ZS. f. Phys. **44**, 21—25, 1927. Nach P. Jordan, Über die Polarisation der Lichtquanten, ebenda, S. 292, ist die Kinematik der Lichtquanten die gleiche.

die „kanonische Konjugierte" von σ_x angesehen werden kann. Höchstens von einem Tripel, nicht von einem Paar kanonisch konjugierter Größen könnte hier vernünftigerweise die Rede sein. Bestätigen wir, daß gerade auch in diesem diskreten, dem Kontinuierlichen am meisten entgegengesetzten Falle unsere Formulierung genau das Richtige trifft! Sie lautet, um das noch einmal zusammenzufassen, so: Der kinematische Charakter eines physikalischen Systems findet seinen Ausdruck in einer irreduziblen Abelschen Drehungsgruppe, deren Substrat der Strahlenkörper der „reinen Fälle" ist. Die reellen Größen dieses Gruppengebietes sind die physikalischen Größen; die Hermiteschen Matrizen, als welche sie vermöge der Darstellung der abstrakten Gruppe durch Drehungen erscheinen, sind die Repräsentanten der physikalischen Größen, deren Bedeutung im I. Teil auseinandergesetzt wurde.

Nun: die früher beschriebene zweidimensionale Drehungsgruppe $\mathfrak{B}$, welche der Vierergruppe isomorph ist, kennzeichnet, wie der Vergleich mit § 2, (12) lehrt, die Kinematik des magnetischen Elektrons. Da $n = 2$ ist, sind alle Größen nur zweier Werte fähig. Die einzigen physikalischen Größen, welche existieren, sind die mit Hilfe reeller Zahlkoeffizienten gebildeten linearen Kombinationen von $1, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$. Aber das magnetische Elektron ergibt sich nicht nur als Sonderfall der Theorie, sondern die ihm eigentümliche Kinematik ist überhaupt die einzig mögliche, wenn alle Größen nur zweier Werte fähig sein sollen, wenn $n = 2$ ist. Beweis: Wir wissen schon, daß unter dieser Voraussetzung jedes Gruppenelement a außer dem Einheitselement von der Ordnung 2 ist. Die beiden Eigenwerte der korrespondierenden zweidimensionalen Matrix A sind daher entgegengesetzt gleich. Wählen wir ein bestimmtes $a \neq 1$, so können wir das zugehörige A samt einem normalen Koordinatensystem so festlegen, daß

$$A = \left\| \begin{matrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{matrix} \right\| \tag{43}$$

wird. Die mit A vertauschbaren Matrizen U unserer Gruppe haben notwendig die Gestalt $\left\| \begin{matrix} c & 0 \\ 0 & c' \end{matrix} \right\|$; wenn sie nicht $\simeq 1$ sind, ist $c' = -c$, U also $\simeq A$. Es gibt Gruppenelemente, deren Matrix B nicht mit A vertauschbar ist. Wir wissen, daß in der Gleichung

$$AB = \varepsilon BA$$

ε eine zweite Einheitswurzel, darum $\varepsilon = -1$ sein muß. Daraus folgt, daß B die Gestalt

$$B = \begin{Vmatrix} 0 & b \\ b' & 0 \end{Vmatrix} \tag{44}$$

hat. Die Zahlen b, b' sind vom absoluten Betrag 1. Wir wählen ein bestimmtes solches B, das gemäß $B^2 = \mathbf{1}$ geeicht sei: $bb' = 1$. Außerdem kann man b zu 1 machen, indem man das bisherige normale Koordinatensystem $\mathfrak{e}_1, \mathfrak{e}_2$ durch $\mathfrak{e}_1, b\mathfrak{e}_2$ ersetzt; (43) wird dadurch nicht angegriffen:

$$B = \begin{Vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{Vmatrix}. \tag{45}$$

Jede Matrix U unserer Gruppe, welche mit A vertauschbar ist, ist $\simeq \mathbf{1}$ oder $\simeq A$. Wenn sie nicht mit A vertauschbar ist, hat sie die Form (44), und demnach ist ihre Zusammensetzung UB mit dem durch (45) gegebenen bestimmten B eine Diagonalmatrix. Als solche ist sie mit A vertauschbar, also $\simeq \mathbf{1}$ oder $\simeq A$. Das Resultat ist, daß jedes $U \simeq$ einer von den vier Matrizen $\mathbf{1}$, A, B, AB ist. Es liegt in der Tat die Vierergruppe vor und die Darstellung $\mathfrak{B}$ derselben.

§ 8. Übergang zu Schrödingers Wellentheorie. In ähnlicher Weise, wie soeben der Fall $n = 2$ behandelt wurde, wollen wir jetzt zeigen, daß die zweiparametrigen kontinuierlichen Gruppen nur einer irreduziblen Darstellung in unserem Sinne (außer der identischen) fähig sind. Wir erhalten jene Gruppen durch Grenzübergang aus den zweibasigen endlichen. Die irreduzible Abelsche Drehungsgruppe mit der Basis A, B habe die Dimensionszahl n. In der Kommutatorgleichung

$$AB = \varepsilon BA \tag{46}$$

ist ε eine n-te Einheitswurzel. Diese Gleichung gilt es jetzt näher zu untersuchen. Die Kommutatorzahl ε sei eine primitive m-te Einheitswurzel, d. h. ε^m sei die niederste Potenz, welche $= 1$ ist; m ist Teiler von n. Die Drehungen A, B sind von einer in n aufgehenden Ordnung: $A^n \simeq \mathbf{1}$, $B^n \simeq \mathbf{1}$, und die Matrizen können daher so geeicht werden, daß $A^n = B^n = \mathbf{1}$ ist. Durch geeignete Wahl des normalen Koordinatensystems sei B auf Hauptachsen gebracht; die Glieder in der Hauptdiagonale, b_i, sind lauter n-te Einheitswurzeln. Die Gleichung (46) liefert für die Koeffizienten von $A = \|a_{ik}\|$:

$$\frac{b_k}{b_i} a_{ik} = \varepsilon a_{ik}. \tag{47}$$

Man teile die Indizes i und zugehörigen Variablen x_i in Klassen nach dem Prinzip, daß i und k in dieselbe Klasse fallen, wenn der Quotient b_i/b_k eine m-te Einheitswurzel, eine Potenz von ε ist. Dies ist wirklich eine Klasseneinteilung, da mit b_i/b_k und b_k/b_l auch b_i/b_l Potenz von ε ist. Gemäß der Gleichung (47) ist $a_{ik} = 0$, wenn i und k zu verschiedenen Klassen gehören; die Matrix A zerfällt demnach in der gleichen Weise, wie die Indizes in Klassen zerfallen. Wegen der vorausgesetzten Irreduzibilität ist also nur eine Klasse vorhanden.

Nachdem dies erkannt ist, gehen wir zu einer feineren Klasseneinteilung über: jetzt sollen i und k nur dann zur selben Klasse gehören, wenn $b_i = b_k$ ist. Wir wählen willkürlich eine dieser Klassen, für welche $b_i = b$ ist, als die erste, lassen dann als zweite diejenige folgen, für die $b_i = \varepsilon b$ ist, darauf die dritte mit $b_i = \varepsilon^2 b, \ldots$, die m-te mit $b_i = \varepsilon^{m-1} b$; die $(m+1)$-te Klasse: $b_i = \varepsilon^m b$, ist wieder die erste. In dieser Reihenfolge denken wie auch die Variablen angeschrieben und numeriert. Nach der Gleichung (47) sind in der Matrix A alle Felder (i, k) leer, $a_{ik} = 0$, deren Zeilen- und Spaltenindex i und k nicht zu zwei aufeinanderfolgenden Klassen gehören. Die Matrix A hat daher das angedeutete Schema (Fig. 1), in welchem die nicht schraffierten Gebiete leer stehen und übrigens $m = 4$ angenommen wurde. In den schraffierten Gebieten stehen die „Teilmatrizen" $A^{(1)}, A^{(2)}, \ldots, A^{(m)}$. Da A unitär ist, summieren sich die absoluten Quadrate der Glieder in jeder Zeile und in jeder Spalte zu 1. Infolgedessen gilt das gleiche für die Zeilen und Spalten der einzelnen Teilmatrix. Die Summe der absoluten Quadrate aller in $A^{(1)}$ stehenden Glieder ist darum einerseits gleich ihrer Zeilen-, andererseits gleich ihrer Spaltenzahl. Das Rechteck $A^{(1)}$ ist in Wahrheit ein Quadrat, die zweite Klasse besteht aus ebenso vielen Individuen d wie die erste. Alle Klassen sind gleich stark, $n = md$. Danach ist die Figur zu korrigieren. Genauer ist jede der schraffierten Teilmatrizen für sich unitär. Indem wir auf die erste Klasse von Variablen die unitäre Transformation mit der Matrix $A^{(1)}$ ausüben, bewirken wir, daß sich $A^{(1)}$ in die d-dimensionale Einheitsmatrix verwandelt. Diese Normalform wird nicht zerstört, wenn man nachträglich die Variablen der ersten Klasse und ebenso die Variablen der zweiten Klasse, jede für sich, der gleichen beliebigen unitären Transformation unterwirft. Dies

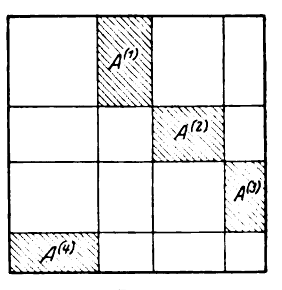


Fig. 1.

können wir dazu benutzen, um auch die zweite Teilmatrix in die Einheitsmatrix umzuwandeln; und so fort bis zur $(m-1)$-ten. Die damit erzielte Normalform wird nicht zerstört, wenn die Variablen jeder Klasse untereinander der gleichen unitären Transformation unterliegen. Diese Transformation kann man schließlich, wie man weiß, noch so bestimmen, daß die letzte Teilmatrix $A^{(m)}$ eine Diagonalmatrix wird. Nunmehr nehmen wir eine Umnumerierung vor, indem wir zunächst aus jeder Klasse das erste Glied auslesen, darauf aus jeder Klasse das zweite usf. Dann zerfällt A in d Teilmatrizen, die sich längs der Hauptdiagonale aneinanderreihen. Wegen der vorausgesetzten Irreduzibilität ist nur eine davon vorhanden: $d = 1$, $n = m$. Wir haben die Normalform (die nicht ausgefüllten Felder „stehen leer"):

$$A = \left\| \begin{matrix} 0 & 1 & & & & \\ & 0 & 1 & & & \\ & & 0 & 1 & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 \end{matrix} \right\|, \quad B = \left\| \begin{matrix} \varepsilon^r & & & \\ & \varepsilon^{r+1} & & \\ & & \varepsilon^{r+2} & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & & \varepsilon^{n+r-1} \end{matrix} \right\|.$$

Die Exponenten in B sind n aufeinanderfolgende ganze Zahlen, ε ist eine primitive n-te Einheitswurzel. Die Gleichung $A^n = 1$ liefert endlich noch $a = 1$. Lassen wir die Variablennummern von r ab laufen und verstehen alle Indizes mod. n, so lauten die beiden Abbildungen:

$$A: \quad x'_k = x_{k-1}, \quad B: \quad x'_k = \varepsilon^k x_k.$$

Daraus sofort die Wiederholungen:

$$A^s: \quad x'_k = x_{k-s}, \quad B^t: \quad x'_k = \varepsilon^{kt} x_k. \tag{48}$$

Jetzt läßt sich in aller Strenge der Grenzübergang zu kontinuierlichen Gruppen vollziehen. Es sei (39) die kontinuierliche zweiparametrige irreduzible Abelsche Drehungsgruppe. Die Basis iP, iQ sei nach (38) normiert. Wir identifizieren in unserer Betrachtung A mit dem infinitesimalen $e(\xi P)$, B mit $e(\eta Q)$, ξ und η reelle infinitesimale Konstanten. Es ist $e(\sigma P) = A^s$, $e(\tau Q) = B^t$, wenn im Limes $s\xi = \sigma$, $t\eta = \tau$ wird. ε fällt mit $e(\xi\eta)$ zusammen, ε^{kt} ist $= e(\xi k \tau)$. $e(\tau Q)$ ist die Repräsentation der physikalischen Größe $e^{i\tau q}$; diese ist also (bei beliebigem reellen τ) der Werte fähig $e^{i\tau\xi k}$, wo k die ganzen Zahlen durchläuft. Mit anderen Worten: die Größe q ist der Werte $k\xi$ fähig, ihr Wertbereich das zusammenhängende Kontinuum der reellen Zahlen von $-\infty$ bis $+\infty$. (Dabei ist k freilich mod. n, $k\xi$ mod. $n\xi$ zu verstehen; aber $n\xi$ ist ein Multiplum von $2\pi/\eta$, folglich im Limes unendlich groß.) Darum schreiben wir jetzt q an Stelle von $k\xi$, unter

q zugleich eine Variable verstehend, welche den Wertbereich der physikalischen Größe q durchläuft, und $\sqrt{\xi}\,.\,\psi(q)$ an Stelle von x_k. $\psi(q)$ ist eine willkürliche komplexwertige Funktion, welche der Normierungsgleichung

$$\int |\psi(q)|^2\, dq = 1 \tag{49}$$

unterworfen ist. Ihre Werte sind aufzufassen als die den verschiedenen Werten von q entsprechenden Komponenten eines „reinen Falles“ in demjenigen normalen Koordinatensystem, das aus den Eigenvektoren der Größe q besteht. — An Stelle der zweiten Gleichung (48) erhalten wir im Limes

$$\psi' = \psi V_\tau: \quad \psi'(q) = e^{i\tau q}\,.\,\psi(q): \tag{50}$$

das ist die unitäre Abbildung V_τ, welche die Größe $e^{i\tau q}$ darstellt. Der gleiche Grenzübergang an der ersten Gleichung liefert die unitäre Abbildung

$$\psi' = \psi U_\sigma: \quad \psi'(q) = \psi(q-\sigma), \tag{51}$$

welche $e^{i\sigma p}$ repräsentiert. Beide Abbildungen sind in der Tat unitär, weil sie die Gleichung (49) invariant lassen; sie bilden, den verschiedenen Werten von σ bzw. τ entsprechend, zwei einparametrige Abelsche Gruppen linearer Funktionaltransformationen:

$$U_{\sigma+\sigma'} = U_\sigma U_{\sigma'}, \quad V_{\tau+\tau'} = V_\tau V_{\tau'}.$$

$\psi U_\sigma V_\tau$ ist die Funktion $e^{i\tau q}\,.\,\psi(q-\sigma)$, $\psi V_\tau U_\sigma$ aber $= e^{i\tau(q-\sigma)}\,.\,\psi(q-\sigma)$, so daß, wie es sein muß, die Kommutatorgleichung gilt:

$$\psi U_\sigma V_\tau = e^{i\sigma\tau}\,.\,\psi V_\tau U_\sigma.$$

Der Größe $c(\sigma p + \tau q)$ entspricht nach (37) die Abbildung

$$\psi(q) \rightarrow \psi'(q) = e^{-{}^1\!/_2 i\sigma\tau}\,.\,e^{i\tau q}\,\psi(q-\sigma).$$

Geht man endlich auf die infinitesimalen Operationen zurück — was freilich im allgemeinen nicht zweckmäßig ist —, so bekommt man als Repräsentation von

$$p:\quad \delta\psi = i\,\frac{d\psi(q)}{dq}, \quad \text{von}\quad q:\quad \delta\psi = q\,.\,\psi(q). \tag{52}$$

Damit sind wir bei der Schrödingerschen Fassung angelangt. Die Eigenfunktionen $\psi_n(q)$ seiner Wellengleichung haben danach die Bedeutung, daß sie die unitäre Transformation angeben, welche zwischen den beiden Hauptachsensystemen der Größe q und der Energie E vermittelt. Im Hinblick auf den ersten Teil ergeben sich daraus die bekannten Paulischen Ansätze für ihre Wahrscheinlichkeitsbedeutung.

Die Übertragung auf mehrere Freiheitsgrade ist mühelos durchführbar. Die Kinematik eines Systems, die durch eine konti-

nuierliche Gruppe ausgedrückt wird, ist darum durch die Zahl der Freiheitsgrade f eindeutig determiniert. Unsere Behandlung ist gültig auch für den Fall, daß die Größe q eine zyklische Koordinate ist, die nur mod. 2π in Betracht kommt. Dann durchläuft τ nur die ganzen Zahlen, die Gruppe ist halb diskontinuierlich. Die Repräsentationen (50) und (51) von $e^{i\tau q}$ und $e^{i\sigma p}$ bleiben bestehen; aber da τ nur ganzzahlige Werte annimmt, hat es keinen Sinn mehr, den Grenzübergang $\tau \to 0$ zu vollziehen. Eine „physikalische Größe q", welche durch eine Hermitesche Form zu repräsentieren wäre, gibt es überhaupt gar nicht, wohl aber z. B. $\cos q$.

Oft ist es zweckmäßig, Koordinaten und Impulse zu vertauschen, an Stelle der Komponenten $\psi(q)$ der Vektoren die Komponenten $\varphi(p)$ im System der Eigenvektoren von p zu verwenden. Ihr Zusammenhang ist der durch die „Fouriersche Transformation"

$$\psi(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iqp}\,\varphi(p)\,dp$$

gegebene*. Denn die Abbildung V_τ verwandelt $\psi(q)$ in

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{iq(p+\tau)}\,\varphi(p)\,dp = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iqp}\,\varphi(p-\tau)\,dp,$$

U_σ aber in

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{iqp}\,.\,e^{-i\sigma p}\,\varphi(p)\,dp.$$

Es ist also

$$\varphi(p)\,V_\tau = \varphi(p-\tau), \quad \varphi(p)\,U_\sigma = e^{-i\sigma p}\,\varphi(p). \tag{53}$$

III. Teil. Das dynamische Problem.

§ 9. Das Gesetz der zeitlichen Veränderung. Die Zeitgesamtheit. Die bisherigen Ansätze beanspruchen allgemeine Geltung. Nicht so günstig steht es mit dem dynamischen Problem, das eng mit der Frage nach der Rolle zusammenhängt, welche Raum und Zeit in der Quantenphysik spielen. In der Feldtheorie werden Zustandsgrößen behandelt, die in Raum und Zeit ausgebreitet sind, die Mechanik im engeren Sinne hat es nur mit der Zeit als der einzigen unabhängigen Veränderlichen zu tun. Die unabhängigen Veränderlichen sind keine

* Nach einem wichtigen Satz von Plancherel (Rend. Circ. Mat. Palermo **30**, 330, 1910) und Titchmarsh [Lond. Math. Soc. Proc. (2) **23**, 279, 1924] hat diese Transformation für alle absolut quadratisch integrierbaren Funktionen einen klaren Sinn und erhält (bis auf den Faktor 2π) das Quadratintegral.



gemessenen Größen, sie sind ein willkürlich in die Welt hineingetragenes gedachtes Koordinatenspinngewebe. Die Abhängigkeit einer physikalischen Größe von diesen Variablen ist also auch nicht etwas durch Messung zu Kontrollierendes; erst wenn mehrere physikalische Größen vorliegen, kommt man durch Elimination der unabhängigen Veränderlichen zu Beziehungen zwischen beobachtbaren Größen. Es mag sein, daß unter diesen Zustandsgrößen die Raumkoordinaten eines Elektrons auftreten; gemessener, real markierter Ort und natürlich auch real markierte Zeit sind Zustandsgrößen und werden also durch Hermiteschen Formen zu repräsentieren sein. Diesem Sachverhalt gegenüber ist die nicht-relativistische Mechanik in der glücklichen Lage, die Zeit als Zustandsgröße ignorieren zu können, während die Relativitätsmechanik parallel mit den meßbaren Raumkoordinaten auch die meßbaren Zeitkoordinaten der Teilchen benötigt. Eine vollständige Durchführung der Quantentheorie liegt bisher nur in dem Umfang vor, in welchem die Zeit als einzige unabhängige Variable und die Zeit nur als unabhängige Variable auftritt.

Da die Hermitesche Form, welche zu einer physikalischen Größe gehört, nichts zu tun hat mit besonderen Werten, welche die Größe unter Umständen, insbesondere im Laufe der Zeit annimmt, bleibt sie von der Zeit unberührt. Was sich im Laufe der Zeit t ändert, ist allein der reine Fall $\mathfrak{x}(t)$. Das dynamische Gesetz gibt die infinitesimale Verschiebung an, die $\mathfrak{x}(t)$ während des Zeitelements dt erfährt:

$$\frac{d\mathfrak{x}}{dt} = \frac{2\pi i}{h} \cdot \mathfrak{x} E. \tag{54}$$

Hier ist iE die infinitesimale unitäre Abbildung, welche mit der die Energie repräsentierenden Hermiteschen Form E gekoppelt ist, h das Wirkungsquantum. Die mit dem Vorrücken der Zeit um dt verbundene Änderung $A(\mathfrak{x} + d\mathfrak{x}) - A(\mathfrak{x})$ irgend einer Hermiteschen Form $A(\mathfrak{x})$ ist, wie man leicht ausrechnet,

$$dA = \frac{2\pi i\, dt}{h}(EA - AE). \tag{55}$$

dE ist $= 0$. Bringt man die Hermitesche Form E der Energie auf Hauptachsen:

$$E(\mathfrak{x}) = E_1 x_1 \bar{x}_1 + E_2 x_2 \bar{x}_2 + \cdots + E_n x_n \bar{x}_n,$$

so bezeichnen die Nummern 1 bis n die möglichen Quantenzustände, E_i die zugehörigen Energiestufen, und in den Gleichungen (54) separieren sich die Variablen:

$$\frac{dx_\nu}{dt} = \frac{2\pi i E_\nu}{h} x_\nu.$$

Die Integration läßt sich sofort ausführen:

$$x_\nu(t) = x_\nu \cdot e\left(\frac{2\pi t E_\nu}{h}\right). \tag{56}$$

Die Hermitesche Form

$$A(\mathfrak{x}) = \sum a_{\mu\nu} x_\mu \bar{x}_\nu$$

ist nach Ablauf der Zeit t übergegangen in

$$\sum a_{\mu\nu} x_\mu(t)\,\bar{x}_\nu(t) = \sum a_{\mu\nu}(t)\,x_\mu \bar{x}_\nu$$

mit

$$a_{\mu\nu}(t) = a_{\mu\nu} \cdot e\left(\frac{2\pi t(E_\mu - E_\nu)}{h}\right).$$

Die Komponenten $a_{\mu\nu}$ im Hauptachsensystem der Energie führen also einfache Schwingungen aus mit den Bohrschen Frequenzen. Nach (56) bleiben nicht nur die Energiestufen E_ν während der Bewegung erhalten, sondern auch die Häufigkeiten $|x_\nu(t)|^2 = |x_\nu|^2$, mit denen sie vertreten sind.

Das bisher Gesagte gilt für ein abgeschlossenes System. Wenn man innerhalb eines abgeschlossenen Systems ein Teilsystem ins Auge faßt, das unter dem Einfluß des Restes steht, dessen Rückwirkung auf den Rest aber vernachlässigt wird, so hat man den Fall der von außen eingeprägten Kräfte: die Hamiltonsche Funktion hängt explizite von der Zeit ab. Die Hermiteschen Formen, welche die Energie und andere Größen α am System darstellen, sind Funktionen der Zeit: $A = A(t; \mathfrak{x})$. Das Gesetz der zeitlichen Verschiebung des reinen Falles $\mathfrak{x}(t)$ bleibt das gleiche. Die Formel (31) in § 6 gestattet die integrale Aneinanderreihung der von Schritt zu Schritt in der Zeit sich vollziehenden infinitesimalen Drehungen (54). So berechne man die Drehung $U(t_1, t_2)$, welche von $\mathfrak{x}(t_1)$ zu $\mathfrak{x}(t_2)$ führt. Findet die Einwirkung von außen nur in dem Zeitintervall $t_1 t_2$ statt, während vor t_1 und nach t_2 das System abgeschlossen ist, so entnimmt man der Matrix $U(t_1, t_2)$ insbesondere, wie sich die Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Energiestufen E_μ durch die Einwirkung verschoben haben. Darauf bezieht sich die Untersuchung von M. Born über das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik*.

Wenn die Zeit nicht meßbare Größe, sondern nur unabhängige Variable ist, haben nur solche Beziehungen konkrete Bedeutung, aus denen die Zeit eliminiert ist. Tatbestände von diesem Charakter sind in der Quantenmechanik eines abgeschlossenen Systems: der Wertevorrat, welchen eine gegebene Größe durchlaufen kann, und die zeitlichen Mittelwerte der Wahrscheinlichkeiten $W(\mathfrak{x})$, mit denen eine gegebene

* ZS. f. Phys. **40**, 167, 1927.

Größe Werte in gegebenen Grenzen annimmt. Handelt es sich um den reinen Fall

$$\mathfrak{x}: \qquad x_\nu = c_\nu e(\gamma_\nu) \qquad (c_\nu \geqq 0,\ \gamma_\nu \text{ reell}),$$

so durchläuft $\mathfrak{x}(t)$ nach (56), wenn die Energiestufen nicht speziellen linearen Rationalitätsbeziehungen genügen, gleichmäßig dicht das ganze durch

$$|x_1| = c_1, \quad |x_2| = c_2, \quad \ldots, \quad |x_n| = c_n$$

definierte Gebilde $\mathfrak{H}$ von n reellen Dimensionen. In den Ausnahmefällen reduziert sich die Dimensionszahl*. Zur Berechnung der zeitlichen Mittelwerte ist über dieses gleichmäßig dicht von der Zeitkurve erfüllte Gebiet $\mathfrak{H}$, die „Zeitgesamtheit“, zu integrieren.

Ich erinnere noch kurz an die Beziehung der Energie und der Hamiltonschen Gleichungen zu den kanonischen Variablen. Hat das mechanische System einen Freiheitsgrad und ist eine Funktion (42) der kanonischen Variablen p, q repräsentiert durch die Matrix (41), so sind gemäß unserer Festsetzung die beiden Ableitungen $\frac{\partial f}{\partial p} = f_p$, $\frac{\partial f}{\partial q} = f_q$ repräsentiert durch

$$F_p = i \int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty} e(\sigma P + \tau Q) \cdot \sigma \xi(\sigma, \tau)\, d\sigma\, d\tau,$$

$$F_q = i \int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty} e(\sigma P + \tau Q) \cdot \tau \xi(\sigma, \tau)\, d\sigma\, d\tau,$$

da entsprechende Fourierentwicklungen für f_p und f_q gelten. Wegen (38) ergibt die Kommutatorregel (35), wenn man $U(\tau)$ wieder infinitesimal werden läßt, die beiden Gleichungen

$$P \cdot e(\sigma P + \tau Q) - e(\sigma P + \tau Q) \cdot P = \tau \cdot e(\sigma P + \tau Q),$$

$$Q \cdot e(\sigma P + \tau Q) - e(\sigma P + \tau Q) \cdot Q = -\sigma \cdot e(\sigma P + \tau Q),$$

also

$$-F_p = i(QF - FQ), \qquad F_q = i(PF - FP).$$

Das dynamische Gesetz (54) läßt sich daher, wenn $f(p, q)$ die Energiefunktion ist, nach (55) so fassen:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{2\pi}{h} \cdot F_q, \qquad \frac{dQ}{dt} = \frac{2\pi}{h} \cdot F_p.$$

Daraus sieht man: wenn a und b zwei reelle Zahlen vom Produkt $h/2\pi$ sind, repräsentieren aP und bQ Größen, welche kanonisch sind in

---

* Vgl. H. Weyl, Über die Gleichverteilung von Zahlen mod. Eins, Math. Ann. 77, 313, 1916.

dem Sinne, daß für sie die klassischen Bewegungsgleichungen gelten. Auf diese Weise wird in konkreten Beispielen die Bestimmung der Energie als Größe im Gruppengebiet durchgeführt. Bei solcher Beschreibung kommt das Wirkungsquantum nur einmal vor: in dem dynamischen Gesetz und nicht in den Vertauschungsrelationen. Sie basiert auf der Überzeugung, daß die formalen Beziehungen der klassischen Physik als solche zwischen den repräsentierenden Matrizen, nicht zwischen den angenommenen Werten, bestehen bleiben.

Will man den gerügten Mangel des Zeitbegriffs der alten vorrelativistischen Mechanik aufheben, so werden die meßbaren Größen: Zeit t und Energie E, als ein weiteres kanonisch konjugiertes Paar auftreten, wie ja bereits das Wirkungsprinzip der analytischen Mechanik erkennen läßt; das dynamische Gesetz kommt ganz in Fortfall. Die Behandlung eines Elektrons im elektromagnetischen Felde nach der Relativitätstheorie durch Schrödinger u. a. entspricht bereits diesem Standpunkt *. Eine allgemeine Formulierung liegt noch nicht vor.

§ 10. **Kinetische Energie und Coulombsche Kraft in der relativistischen Quantenmechanik.** Innerhalb des Schemas, das die Zeit nur als unabhängige Variable kennt, ist wenigstens eine halbrelativistische Mechanik möglich, welche den richtigen Ausdruck für die kinetische Energie verwendet, aber die potentielle Energie nach wie vor als eine Funktion der Lagekoordinaten, und das heißt doch genauer: ihrer simultanen Werte, annimmt. Zur Illustration der Theorie behandle ich den Fall eines oder mehrerer Teilchen, deren Lage durch ihre rechtwinkligen Koordinaten x, y, z gekennzeichnet wird. Der Ausdruck der kinetischen Energie in den zugehörigen Impulsen u, v, w lautet, wenn m die Masse des Teilchens bedeutet und c die Lichtgeschwindigkeit:

$$c\sqrt{m^2c^2 + u^2 + v^2 + w^2}.$$

Für die Durchrechnung ist es zweckmäßig, die Koordinaten und Impulse des Teilchens auf die Maßeinheiten $\frac{h}{2\pi mc}$ bzw. mc zu beziehen; dann sind sie dimensionslose Größen und zugleich mit der von uns befürworteten Normierung der kanonischen Koordinaten in Einklang. Es handelt sich darum, die Abbildung oder Hermitesche Form zu konstruieren, welche dieser Größe entspricht im Raume der Funktionen $\psi(x, y, z)$. Als Musterbeispiel diene der eindimensionale Fall. Es ist

* Siehe etwa E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik, Leipzig 1927, S. 163, = Ann. d. Phys. (4) **81**, 133, 1926.

die Fourierzerlegung von $\sqrt{1+u^2}$ vorzunehmen. Im Sinne früherer Bemerkungen hat man diese Funktion zunächst etwa durch

$$e^{-\alpha|u|}\sqrt{1+u^2} \tag{57}$$

zu ersetzen mit einem kleinen positiven α und dann α gegen 0 konvergieren zu lassen. Setzen wir

$$\frac{1}{\pi}\Re\int_0^\infty e^{-\alpha u}\sqrt{1+u^2}\,e^{-i\sigma u}\,du = G_\alpha(\sigma), \tag{58}$$

so ist die der Größe (57) korrespondierende Abbildung

$$\psi(x)\to\psi'_\alpha(x) = \int_{-\infty}^{+\infty}\psi(x-\sigma)\,G_\alpha(\sigma)\,d\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty}G_\alpha(x-\xi)\,\psi(\xi)\,d\xi, \tag{59}$$

die Hermitesche Form der willkürlichen Funktion $\psi(x)$ lautet:

$$\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty} G_\alpha(x-\xi)\,\psi(x)\,\bar\psi(\xi)\,dx\,d\xi.$$

Um an der geraden Funktion $G_\alpha(\sigma)$ für $\sigma>0$ den Grenzübergang zu $\alpha=0$ zu vollziehen, schlagen wir in dem Integral, von dem $\pi G_\alpha(\sigma)$ nach (58) der Realteil ist, den Integrationsweg in die negative imaginäre Halbachse hinüber: $u=-it$, indem wir die Singularität $u=-i$ nach rechts hin umgehen:

$$-i\int_0^1 e^{-(\sigma-i\alpha)t}\sqrt{1-t^2}\,dt - \int_1^\infty e^{-(\sigma-i\alpha)t}\sqrt{t^2-1}\,dt. \tag{60}$$

Im Limes für $\alpha=0$ ist der Realteil also

$$G(\sigma) = -\frac{1}{\pi}\int_1^\infty e^{-\sigma t}\sqrt{t^2-1}\,dt \qquad (\sigma>0).$$

Daraus liest man sofort ab, daß

$$-G(\sigma) = \frac{1}{\pi\sigma^2} - \Gamma(\sigma)$$

ist, wo Γ für $\sigma=0$ nur noch logarithmisch unendlich wird. In (59) macht der Grenzübergang zu $\alpha=0$ an dem Γ-Teil keine Schwierigkeit. In (60) ist der erste Summand bei $\alpha+i\sigma=0$ regulär, der zweite hängt eng mit derjenigen Hankelschen Zylinderfunktion erster Ordnung H zusammen, die mit positiv wachsendem σ exponentiell zu 0 geht; er ist



nämlich $= \frac{H(\alpha + i\sigma)}{\alpha + i\sigma}$. Darum ist bis auf einen additiv hinzutretenden Teil, der an der kritischen Stelle $\alpha + i\sigma = 0$ nur logarithmisch unendlich wird,

$$G_\alpha(\sigma) \sim -\frac{1}{\pi} \Re \frac{1}{(\sigma - i\alpha)^2}.$$

So kommt als Repräsentation der kinetischen Energie die Operation

$$\psi(x) \to \psi'(x) = \psi^*(x) + \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma(x-\xi)\,\psi(\xi)\,d\xi, \tag{61}$$

$$-\psi^*(x) = \lim_{z \to x} \Re \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\psi(\xi)\,d\xi}{(z-\xi)^2}$$

(der Einfachheit halber ist ψ reell angenommen). Der Grenzübergang ist so zu verstehen, daß z komplex $= x + iy$ ist mit positivem Imaginärteil y und y zu 0 strebt. Das in der letzten Gleichung hinter dem Zeichen $\Re$ stehende Integral ist das i-fache der Ableitung derjenigen analytischen Funktion in der oberen Halbebene $y > 0$, deren Realteil ψ auf der reellen Achse mit unserem $\psi(x)$ zusammenfällt. $-\psi^*(x)$ ist demnach die nach der inneren Normale n genommene Ableitung $\frac{d\psi}{dn}$ dieser Potentialfunktion am Rande. Da das über den Rand erstreckte Integral von $-\psi \frac{d\psi}{dn}$ nichts anderes ist als das Dirichletsche Integral $D(\psi)$ über die obere Halbebene, haben wir schließlich als die der Größe $\sqrt{1+u^2}$ zugehörige Hermitesche Form:

$$D(\psi) + \iint_{-\infty}^{+\infty} \Gamma(x-\xi)\,\psi(x)\,\psi(\xi)\,dx\,d\xi.$$

Wenn es sich um ein einzelnes Teilchen handelt und eine (in der Einheit mc^2 gemessene) potentielle Energie $V(x)$ da ist, besteht das Eigenwertproblem darin,

$$D(\psi) + \iint_{-\infty}^{+\infty} \Gamma(x-\xi)\,\psi(x)\,\psi(\xi)\,dx\,d\xi + \int_{-\infty}^{+\infty} V(x)\,\psi^2(x)\,dx$$

zum Extremum zu machen unter der Nebenbedingung $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2\,dx = 1$. Die Extremalwerte λ sind die Energiestufen.

Es ist klar, daß die Operation (61), wenn sie zweimal ausgeführt wird, zu derjenigen führen muß, die $1 + u^2$ korrespondiert, d. i. zu $\psi(x) + \frac{d^2\psi}{dx^2}$. Deshalb kann die Schwingungsgleichung für das einzelne Teilchen auch in der Form einer gewöhnlichen Differentialgleichung angeschrieben werden:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \psi(x) = (\lambda - V(x))^2\,\psi(x).$$

Aber hier tritt der Eigenwertparameter λ nicht mehr in linearer Weise auf, und die Hälfte der Eigenwerte sind falsche. Auf solchem Wege gelang es Schrödinger und P. Epstein, die Energiestufen und Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms relativistisch zu berechnen*. Wenn aber mehrere Teilchen im Spiel sind, ist es unmöglich, durch Iteration zu Differentialgleichungen zu gelangen.

Wenn die wirkenden Kräfte Coulombsche Kräfte sind, die von einem festen Kern ausgehen, ist es zweckmäßig, die Komponenten φ der reinen Fälle im Hauptachsensystem der Impulskomponenten zu benutzen. Die kinetische Energie ist dann einfach repräsentiert durch die Multiplikation

$$\varphi \rightarrow \varphi' : \varphi'(u, v, w) = \sqrt{1 + s^2}\,.\,\varphi(u, v, w)$$
$$(s^2 = u^2 + v^2 + w^2).$$

Es gilt, die repräsentierende Hermitesche Form für das Potential $1/r$ $(r^2 = x^2 + y^2 + z^2)$ zu finden. Aus Konvergenzgründen werde $1/r$ zunächst ersetzt durch $\frac{e^{-lr}}{r}$, wo l eine kleine positive Konstante ist. Für das Integral in der Fourierzerlegung dieser Funktion

$$\frac{1}{(2\pi)^3}\iiint\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-lr}}{r}\, e^{-i(\alpha x + \beta y + \gamma z)}\, dx\, dy\, dz$$

findet man leicht durch Einführung von Polarkoordinaten

$$\frac{4\pi}{l^2 + \sigma^2} \qquad (\sigma^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2).$$

---

* E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik, 1927, S. 164, = Ann. d. Phys. (4) **81**, 134, 1926. P. S. Epstein, Two Remarks on Schrödinger's Quantum Theory, Proc. Amer. Nat. Acad. **13**, 94, 1927.

Die gesuchte Abbildung ist also diejenige, welche $\varphi(u, v, w)$ verwandelt in

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{P}\varphi(u,v,w) &= \frac{1}{2\pi^2}\iiint_{-\infty}^{+\infty} \varphi(u+\alpha, v+\beta, w+\gamma)\frac{d\alpha\, d\beta\, d\gamma}{\sigma^2} \\ &= \frac{1}{2\pi^2}\iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi(\alpha,\beta,\gamma)\, d\alpha\, d\beta\, d\gamma}{(u-\alpha)^2+(v-\beta)^2+(w-\gamma)^2} \\ &= \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} M_\sigma(\varphi)\, d\sigma. \end{aligned}\right\} \tag{62}$$

In der letzten Gestalt bedeutet $M_\sigma(\varphi)$ den Mittelwert der Funktion φ auf der Kugel vom Radius σ um den Punkt (u, v, w) im Impulsraum. Behält man l zunächst noch bei, so tritt im Ausdruck (62) der Summand l^2 im Nenner hinzu. Die Funktion, die sich so ergibt, ist im vierdimensionalen Raum mit den Koordinaten u, v, w, l diejenige Potentialfunktion F, welche aus der Massenbelegung der „Ebene" $l = 0$ mit der Dichte φ entsteht. $\boldsymbol{P}\varphi$ sind ihre Werte auf der belegten Ebene. Da offenbar

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\alpha\, d\beta\, d\gamma}{r_{10}^2\, r_{20}^2} = \frac{\text{const}}{r_{12}}$$

ist, wo $1, 2, 0 = (\alpha\beta\gamma)$ drei Punkte im Impulsraum bedeuten und r_{10}, r_{20}, r_{12} ihre gegenseitigen Abstände, liefert die Wiederholung $\boldsymbol{P}^2$ von $\boldsymbol{P}$ den Prozeß, der im dreidimensionalen Impulsraum φ überführt in die durch die Raumbelegung φ erzeugte Potentialfunktion Φ. Es gilt bekanntlich

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial v^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial w^2} = \varphi.$$

Man wird nach Kugelfunktionen zerspalten. Benutzt man die oben erwähnte vierdimensionale harmonische Funktion F und macht den Ansatz

$$F = Y_n \cdot F(s, l),$$

in welchem Y_n eine nur von der Richtung $u:v:w$ abhängige Kugelfunktion n-ter Ordnung sein soll, so genügt im oberen Halbraum $l > 0$ der nur von s und l abhängige Faktor F der Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial s}\left(s^2 \frac{\partial F}{\partial s}\right) + s^2 \frac{\partial^2 F}{\partial l^2} = n(n+1)F,$$

und die Operation $\boldsymbol{P}$ bedeutet den Übergang von den Randwerten ihrer normalen Ableitung zu ihren eigenen Randwerten. Vielleicht ist es

bequemer, statt $F(s,l)$ die Funktion $sF(s,l) = F^*(s,l)$ zu benutzen. Für sie lautet die Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 F^*}{\partial s^2} + \frac{\partial^2 F^*}{\partial l^2} = \frac{n(n+1)}{s^2} F^*.$$

F^* ist eine Funktion in der oberen Hälfte $l > 0$ einer (s, l)-Ebene, welche bei Spiegelung an der l-Achse ungerade ist. — Indem man in (62) den Faktor $1/R^2$,

$$R^2 = (u-\alpha)^2 + (v-\beta)^2 + (w-\gamma)^2 = s^2 + \sigma^2 - 2 s \sigma \cos \vartheta,$$

nach Kugelfunktionen $P_n(\cos\vartheta)$ entwickelt:

$$\frac{1}{R^2} = \frac{1}{4 s \sigma} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) L_n \cdot P_n(\cos\vartheta),$$

erhält man, wenn analog

$$\varphi = Y_n \cdot s\, \varphi^*(s)$$

angesetzt wird, als Ausdruck der Operation $\boldsymbol{P}$ an solchen Funktionen die Formel

$$\varphi^*(s) \rightarrow \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} L_n\left(\frac{s^2+\sigma^2}{2 s \sigma}\right) \cdot \varphi^*(\sigma)\, d\sigma,$$

$$L_n(t) = \int_{-1}^{+1} \frac{P_n(x)\, dx}{t-x}.$$

Wenn das Einkörperproblem vorliegt, wird man, auf die Gefahr hin, eine Serie falscher Eigenwerte einzuschmuggeln, $\boldsymbol{P}$ iterieren und dadurch zu einer reinen Differentialgleichung kommen. Für das nichtrelativistische Wasserstoffatom sind die Eigenfunktionen $\varphi_n(u, v, w)$, die durch die Fouriersche Transformation aus den Schrödingerschen Eigenfunktionen $\psi_n(x, y, z)$, den Laguerreschen Polynomen, hervorgehen, in meiner Dissertation angegeben*. Sie können auch sehr schön direkt auf dem hier skizzierten Wege gewonnen werden. Im Mehrkörperproblem versagt die Iterationsmethode.

Coulombsche Kräfte zwischen mehreren beweglichen Teilchen. Dem reziproken Abstand $1/r_{12}$ zweier Teilchen 1 und 2 entspricht im Gebiet der Impulsfunktionen $\varphi(u_1, v_1, w_1; u_2, v_2, w_2)$, wie man auf die gleiche Weise erkennt, die Abbildung

$$\varphi \rightarrow \varphi' = \frac{1}{2\pi^2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \varphi(u_1+\alpha, v_1+\beta, w_1+\gamma; \; u_2+\alpha, v_2+\beta, w_2+\gamma) \frac{d\alpha\, d\beta\, d\gamma}{\alpha^2+\beta^2+\gamma^2}.$$

* Math. Ann. **66**, 307—309, 317—324, 1908.

Die Bezeichnung soll natürlich nicht ausschließen, daß φ auch von den Impulsen der übrigen Teilchen abhängt, diese werden aber von der Transformation nicht mit betroffen.

Mathematischer Anhang.

Beweis des Satzes von der Hauptachsentransformation einer unitären Abbildung. Ist die unitäre Abbildung $A = \| a_{ik} \|$ gegeben, so bestimmen wir einen Vektor $\mathfrak{x} \neq 0$, der durch A in ein Multiplum von sich selber übergeht:

$$\mathfrak{x} A = \varepsilon \mathfrak{x} \quad \text{oder} \quad \sum_{i=1}^{n} a_{ik} x_i = \varepsilon x_k. \tag{63}$$

Wählen wir ε als eine Wurzel der Säkulargleichung

$$\det(\varepsilon \mathbf{1} - A) = 0,$$

so existiert tatsächlich ein derartiger Vektor $\mathfrak{x} = \mathfrak{e}_1$. Indem wir seinen Betrag zu 1 normieren, ergänzen wir ihn durch weitere $n - 1$ Vektoren $\mathfrak{e}_2, \ldots, \mathfrak{e}_n$ zu einem normalen Koordinatensystem. Da in ihm die Gleichungen (63) für $\mathfrak{e}_1$, d. i. für $x_1 = 1$, $x_2 = 0, \ldots, x_n = 0$ erfüllt sind, ist jetzt

$$a_{11} = \varepsilon, \; a_{12} = \cdots = a_{1n} = 0.$$

Die Quadratsumme der absoluten Beträge der ersten Koeffizientenzeile in A muß 1 sein, darum ist $|\varepsilon| = 1$. Aber auch die absolute Quadratsumme der Glieder, welche in der ersten Spalte stehen, ist $= 1$, und das liefert

$$1 + |a_{21}|^2 + \cdots + |a_{n1}|^2 = 1, \quad a_{21} = \cdots = a_{n1} = 0.$$

Das ist der entscheidende Schluß. Die Matrix A zerfällt nunmehr in der aus dem Schema ersichtlichen Weise:

$$\left\| \begin{matrix} \varepsilon & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & a_{22} & a_{23} & \ldots & a_{2n} \\ 0 & a_{32} & a_{33} & \ldots & a_{3n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & a_{n2} & a_{n3} & \ldots & a_{nn} \end{matrix} \right\|$$

Durch Induktion in bezug auf die Dimensionszahl n ist damit der Beweis vollendet.

Liegt die unitäre Abbildung A in der Normalform vor, mit den Termen a_i in der Hauptdiagonale, so genügen der Gleichung (63) offenbar alle und nur diejenigen Vektoren, welche sich aus Grundvektoren $\mathfrak{e}_i$ zusammensetzen, für die $a_i = \varepsilon$ ist. Daraus geht hervor, daß die verschiedenen Eigenwerte $a', a'', \ldots$ mit ihrer Vielfachheit und die zu-

gehörigen Teilräume $\mathfrak{R}(a')$, $\mathfrak{R}(a'')$, ..., von denen in § 1 die Rede war, eindeutig durch A bestimmt sind.

Wenn $A = \| a_{ik} \|$, $B = \| b_{ik} \|$ vertauschbare unitäre Matrizen sind, lassen sie sich simultan auf Hauptachsen transformieren. Beweis: A kann sogleich in der Normalform angenommen werden, in welcher nur Glieder a_i in der Hauptdiagonale auftreten. Die Vertauschbarkeitsforderung besagt

$$(a_i - a_k)\, b_{ik} = 0. \tag{64}$$

Wir teilen die Indizes in Klassen, indem i und k in dieselbe Klasse kommen, wenn $a_i = a_k$ ist. Die Gleichung (64) zeigt, daß $b_{ik} = 0$ ist, wenn die Indizes i und k verschiedenen Klassen angehören; d. h. B zerfällt in der gleichen Weise in Teilmatrizen: B', B'', ..., die sich längs der Hauptdiagonale aneinanderreihen, wie sich die a_i in Klassen untereinander gleicher aufteilen: a', a'', ... Die Abbildung B läßt die zu den Eigenwerten a', a'', ... gehörigen Teilräume $\mathfrak{R}(a')$, $\mathfrak{R}(a'')$, ... einzeln invariant. Die Normalform von A wird nicht zerstört, wenn die Variablen, welche der gleichen Klasse angehören, untereinander unitär transformiert werden. Durch geeignete Wahl dieser einzelnen unitären Transformationen in den Räumen $\mathfrak{R}(a')$, $\mathfrak{R}(a'')$, ... können aber B', B'', ... auf die Normalform gebracht werden. — Das Verfahren ist ohne weiteres auf irgend eine kommutative Gesamtheit von unitären Matrizen zu übertragen.

Der Satz von der Hauptachsentransformation der Hermiteschen Formen ist ein Grenzfall des soeben bewiesenen, kann aber auch nach der gleichen Methode direkt abgeleitet werden. Der Schluß von

$$a_{12} = \cdots = a_{1n} = 0 \quad \text{auf} \quad a_{21} = \cdots = a_{n1} = 0$$

geschieht hier vermöge der Symmetriebedingung $a_{ki} = \bar{a}_{ik}$.

Beweis des Satzes, daß eine unitäre Abbildung A notwendig $= \varepsilon 1$ ist, wenn sie mit allen unitären Abbildungen eines gegebenen irreduziblen Systems $\mathfrak{U}$ vertauschbar ist. Man führe dasjenige normale Koordinatensystem ein, in welchem A mit den Eigenwerten a_i zur Diagonalmatrix wird. Sind nicht alle a einander gleich, so zerfallen die sämtlichen Matrizen U der vorgegebenen Gesamtheit in der gleichen Weise, wie die a_i in Klassen untereinander gleicher zerfallen; A bewirkt dann einen simultanen Zerfall aller Matrizen des Systems $\mathfrak{U}$.

Den Satz über die lineare Transformation einer nicht-ausgearteten schiefsymmetrischen reellen Bilinearform

$$\sum_{i,k=1}^{f} c_{ik} x_i y_k \quad (c_{ki} = -c_{ik}) \tag{65}$$

beweist man so. Man fasse das einzelne Zahlsystem $(x_1, x_2, \ldots, x_f)$ als einen Vektor $\mathfrak{x}$ auf und bezeichne (65) als das schiefe Produkt $[\mathfrak{x}\mathfrak{y}]$ der beiden Vektoren $\mathfrak{x}$ und $\mathfrak{y} = (y_i)$. Man wähle einen Vektor $\mathfrak{e}_1 \neq 0$. Nach Voraussetzung ist $[\mathfrak{e}_1 \mathfrak{x}]$ nicht identisch in $\mathfrak{x}$ gleich 0; ich kann also einen zweiten Vektor $\mathfrak{e}_2$ so finden, daß $[\mathfrak{e}_1 \mathfrak{e}_2] = 1$ ist. Die simultan zu erfüllenden Gleichungen

$$[\mathfrak{e}_1 \mathfrak{x}] = 0, \quad [\mathfrak{e}_2 \mathfrak{x}] = 0$$

haben mindestens $f - 2$ linear unabhängige Lösungen $\mathfrak{e}_3, \ldots, \mathfrak{e}_f$. Auch zwischen ihnen und $\mathfrak{e}_1$, $\mathfrak{e}_2$ findet keine lineare Relation statt. Denn ist

$$\mathfrak{x} = \xi_1 \mathfrak{e}_1 + \xi_2 \mathfrak{e}_2 + \xi_3 \mathfrak{e}_3 + \cdots + \xi_f \mathfrak{e}_f = 0,$$

so folgt durch Bildung der beiden schiefen Produkte $[\mathfrak{e}_1 \mathfrak{x}] = \xi_2$, $\mathfrak{e}_2 \mathfrak{x}] = -\xi_1$, daß $\xi_1 = \xi_2 = 0$ wird. Man kann also $\mathfrak{e}_1, \mathfrak{e}_2, \ldots, \mathfrak{e}_f$ als Koordinatensystem, als Vektorenbasis verwenden. In den darauf bezüglichen Komponenten ξ_i, η_i der beiden Vektoren $\mathfrak{x}$ und $\mathfrak{y}$ laute das schiefe Produkt

$$[\mathfrak{x}\mathfrak{y}] = \sum_{i,k=1}^{f} \gamma_{ik} \xi_i \eta_k.$$

Gemäß der Bestimmung der Grundvektoren gilt für die Koeffizienten $\gamma_{ik} = [\mathfrak{e}_i \mathfrak{e}_k]$:

$$\gamma_{11} = 0, \quad \gamma_{12} = 1; \; \gamma_{13} = 0, \ldots, \gamma_{1f} = 0,$$
$$\gamma_{21} = -1, \; \gamma_{22} = 0; \; \gamma_{23} = 0, \ldots, \gamma_{2f} = 0.$$

Wegen der schiefen Symmetrie sind infolgedessen auch alle γ_{i1}, γ_{i2} mit $i = 3, \ldots, f$ gleich 0; und die Matrix der γ_{ik} zerfällt in das zweireihige Quadrat $\begin{Vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{Vmatrix}$ und eine $(f-2)$-dimensionale schiefsymmetrische Matrix. Durch Induktion in bezug auf die Dimensionszahl f ergibt sich der behauptete Satz.

Störungsenergie und Austausch beim Mehrkörperproblem.

Von **W. Heitler** in Göttingen.

(Eingegangen am 12. Oktober 1927.)

Die Gruppentheorie gestattet, ohne wesentliche Rechenmühe (I. Teil) zu jeder ungestörten Besetzung und zu jedem Termsystem den Energieschwerpunkt zu berechnen, der aber in sehr vielen Fällen mit dem (einzigen) Energiewert zusammenfällt. Er ist ein lineares Aggregat von Matrizenelementen, dessen Koeffizienten die Gruppencharaktere sind. Eine physikalische Diskussion (II. Teil) lehrt allgemeine Gesetzmäßigkeiten, deren wichtigste die Tatsache ist, daß die Austauschmöglichkeiten der Elektronen eines Systems A mit den Elektronen einer abgeschlossenen Schale die Termannigfaltigkeit des Systems A nicht erhöhen. Anwendungen auf die chemische Bindung.

Einleitung.

Die neueren Arbeiten, die eine explizite Behandlung von Mehrelektronenproblemen zum Gegenstand hatten, zeigten, daß für zahlreiche Erscheinungen ein typisch quantenmechanisches Phänomen ausschlaggebend war, — ein gewisses Austauschphänomen. Es bringt beim Helium die spektroskopische Trennung von Singulett- und Triplettermen zustande*, und es liefert die Möglichkeit, daß zwei neutrale Atome sich entweder abstoßen, oder eine homöopolare Bindung eingehen können**.

Es wird nicht überflüssig sein, zu präzisieren, was hier unter „Austausch" verstanden werden soll. Für ein 2-Elektronenproblem ergaben sich als Eigenfunktionen nullter Näherung stets

$$\psi(1)\,\varphi(2) \pm \psi(2)\,\varphi(1), \tag{1}$$

wo ψ, φ dreidimensionale Eigenschwingungen (z. B. Wasserstoffeigenfunktionen) sind. Dazu gehört eine Störungsenergie — wenn man von der rein Coulombschen Wechselwirkung der Schrödingerschen Ladungen $\psi^2(1)\,\varphi^2(2)$ absieht — von

$$J = \pm \int H\,\psi(1)\,\psi(2)\,\varphi(1)\,\varphi(2)\,d\tau. \tag{1'}$$

(H Störungsfunktion)

---

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926; A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.

** W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927, im folgenden mit l. c. zitiert.

$\psi(1)\varphi(2)$ und $\psi(2)\varphi(1)$ stellen je eine bestimmte Besetzung der Eigenschwingungen ψ, φ durch die Elektronen 1, 2 dar. Die q-Raum-Eigenfunktion (1) enthält im Zeitmittel beide Besetzungsmöglichkeiten; es muß also — soll die einzelne Besetzung überhaupt einen Sinn haben — ein Übergang $\psi(1)\varphi(2) \longleftrightarrow \psi(2)\varphi(1)$ stattfinden.

Diesen Übergang beschreibt die Diracsche Methode der Variation der Konstanten*, indem sie die einzelnen $\psi(1)\varphi(2)$ und $\psi(2)\varphi(1)$ mit je einem zeitabhängigen Faktor $c_1(t)$, $c_2(t)$ versieht,

$$c_1(t)\,\psi(1)\,\varphi(2), \quad c_2(t)\,\psi(2)\,\varphi(1).$$

Die Störungsrechnung liefert für $c_1(t)$ und $c_2(t)$ ein periodisches Übergehen von $\psi(1)\varphi(2)$ in $\psi(2)\varphi(1)$ und zurück, mit einer Frequenz

$$\nu = \frac{1}{h}\,J.$$

Den ganzen Sachverhalt wird man treffend beschreiben, indem man sagt, das Elektron 1 vertauscht sich mit dem Elektron 2 — im Mittel νmal pro Sekunde. Hierdurch soll in keiner Weise gerade die statistische Auffassung der Quantenmechanik hervorgehoben werden, — es bleibt ja durchaus offen, und noch unverstanden, was sich in Wirklichkeit austauscht. Aber es ist wohl jetzt klar, was gemeint ist, wenn wir in Zukunft sagen: Eine Eigenfunktion enthält einen bestimmten Austausch, oder dieses Matrizenelement J entspricht einem bestimmten Austausch.

Aus den genannten Arbeiten war ersichtlich, daß die Gewinnung dieser so bedeutungsvollen Austauschglieder an die mehrdimensionale q-Raum-Quantenmechanik geknüpft war. Andererseits wurde aber gerade deutlich, daß diese keine weiteren, nicht im dreidimensionalen beschreibbare Folgen hatte, als eben die Erzeugung dieser Austauschglieder.

Ohne Zweifel bildet die Reduktion des q-Raumes auf drei- bzw. vierdimensionale Begriffsbildungen ein Hauptproblem in der gegenwärtigen Quantenmechanik**. Es mag deshalb wichtig sein, auch bei mehreren Elektronen die Frage nach der Struktur der Störungsenergie allgemein zu beantworten; wäre die Störungsenergie immer nur eine

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926; vgl. auch E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **83**, 956, 1927.

** Vgl. E. Schrödinger, Rapport au cinquième conseil Solvay (im Erscheinen).

Summe von Austauschgliedern, so läge vielleicht der Gedanke nahe, die Beschreibung im q-Raum durch eine Beschreibung von Austauschen zu ersetzen.

Die mathematischen Schwierigkeiten waren bisher zu groß, um — von vereinzelten Fällen abgesehen* — ein mehr als 3-Körperproblem exakt durchzurechnen.

Durch die Arbeiten von Heisenberg**, Wigner*** und Hund**** wurde eine gewisse allgemeine Kenntnis und Systematik der beim Mehrkörperproblem auftretenden Eigenfunktionen erreicht, — vor allem, was ihre Einteilung in nichtkombinierende Systeme angeht. Es fehlt noch eine ebenso systematische Kenntnis der dazugehörigen Energiewerte.

Abgesehen von dem oben erwähnten theoretischen Interesse, hat die Antwort auf die Frage nach der Störungsenergie natürlich auch großen Nutzen für die Berechnung höherer Atome und Moleküle.

Im ersten Teile werden wir in engem Anschluß an Wigner und Hund zeigen, wie man, ohne ein $n!$-reihiges Säkularproblem zu lösen, gruppentheoretisch für jedes Termsystem einen gewissen Energieschwerpunkt berechnen kann, der aber in fast allen Fällen mit dem richtigen Energiewert selbst zusammenfällt (alles in erster Näherung). Er setzt sich additiv aus Austauschgliedern zusammen. Des Zusammenhangs und leichteren Verständnisses wegen ist die Wignersche Theorie, soweit sie für uns Grundlage bildet, kurz wiederholt.

Der zweite Teil benutzt nur die Resultate des ersten Teiles. Hauptgegenstand ist die Untersuchung der besonders wichtigen Systeme, bei denen ein Teil der Elektronen abgeschlossene Schalen bilden. Das wesentlichste Ergebnis möge vorweg genommen werden (§ 8). Die Termmannigfaltigkeit in einem System mit abgeschlossenen Schalen ist die gleiche, wie wenn die Elektronen der abgeschlossenen Schale nicht vorhanden wären. Letztere bringen nur eine Termverschiebung zustande. Diese Tatsache bildet die Grundlage für die Existens eines periodischen Systems, in dem Elemente trotz verschiedener Elektronenzahlen homologe, spektroskopische und chemische Eigenschaften besitzen.

* Zum Beispiel zwei He-Atome, l. c.

** W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 239, 1927.

*** E. Wigner, ebenda **40**, 883, 1927; **43**, 624, 1927.

**** F. Hund, ebenda **43**, 788.

I. Formales über den Bau der Störungsenergie.

§ 1. **Einiges über Permutationsgruppen.** Für n Objekte $1, 2 \ldots n$ gibt es $n!$ Permutationen, $P_1 \ldots P_{n!}$, welche eine Gruppe bilden. ($P_1 = E$ identische Permutation.)

$$P_i P_k = P_l,$$

wo i, k, l Indizes aus $1 \ldots n!$ sind.

Die $n!$-Elemente der Permutationsgruppe zerfallen in eine Anzahl Klassen, deren Elemente sich nur durch eine Umbenennung der Objekte unterscheiden; gruppentheoretisch werden sie folgendermaßen definiert: Ist P ein Element der Gruppe, S_1 ein weiteres Element, S_1^{-1} das zu S_1 inverse Element, so ist

$$P_1 = S_1 P . S_1^{-1}$$

wieder ein Element der Gruppe. Alle Elemente P_λ, die man auf diese Weise aus P erzeugen kann, sollen die Klasse C_λ bilden. Die Zahl der Klassen g, in die die $n!$-Elemente zerfallen, ist, wie die Gruppentheorie lehrt, gleich der Anzahl Weisen, auf die sich die Zahl n in Summanden zerlegen läßt (auch „partitio numerorum" genannt).

Beispiel: Für $n = 4$ gibt es $g = 5$ Klassen:

$$(E) \quad (12) \quad (12)(34) \quad (123) \quad (1234).$$

Das Symbol (1 2 3) bedeutet: man ersetze das Objekt 1 durch das Objekt 2, 2 durch 3, 3 durch 1. Die Elemente jeder Klasse unterscheiden sich nur dadurch, daß statt der Zahlen 1 ... 4 andere Zahlen aus 1 ... 4 stehen. Zum Beispiel (24) statt (12) usw.

Die Zahl der Elemente der Klasse C_λ bezeichnen wir mit h_λ. Natürlich gilt $\sum_\lambda h_\lambda = n!$.

Unter dem Produkt* zweier Klassen $C_\lambda . C_\mu$ versteht man folgendes: Man schreibe sämtliche Elemente der Klasse C_λ mit $+$-Zeichen verknüpft in eine Klammer.

$$(P_1 + P_2 + \cdots + P_{h_\lambda}),$$

ebenso sämtliche Elemente der Klasse C_μ

$$(R_1 + R_2 + \ldots + R_{h_\mu})$$

und multipliziere nach den gewöhnlichen Regeln aus. Man erhält dann eine Summe von Elementprodukten

$$\sum_{i,k} P_i R_k = \sum_m Q_m.$$

* A. Speiser, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung, S. 116. Im folgenden einfach mit „Speiser" zitiert.

welche wieder nur ganze Klassen (die Elemente mit $+$-Zeichen verknüpft) bilden. Dabei kann dieselbe Klasse auch mehrmals vorkommen. Es wird also

$$C_\lambda C_\mu = \sum_{\varkappa=1}^{g} c_{\lambda\mu\varkappa} \cdot C_\varkappa. \tag{2}$$

Beispiel $n = 4$

$$C_{(12)} C_{(123)} = 4\, C_{(12)} + 4\, C_{(1234)}.$$

Gleichung (2) lautet natürlich für jedes n anders.

Übt man mehrmals die gleiche Permutation P hintereinander aus, so entsteht eine Potenz P^α. Für jedes P gibt es eine Zahl β, so daß

$$P^\beta = E.$$

β heißt die Periodizität von P und ist für alle Permutationen derselben Klasse dasselbe.

§ 2. Irreduzible Darstellungen*. 1. Es sei eine Verteilung von n Elektronen — bei Vernachlässigung ihrer gegenseitigen Störungen — auf n verschiedene Eigenschwingungen, $\alpha, \beta, \ldots \zeta$, z. B. Wasserstoffeigenschwingungen, gegeben, von denen jede für ein einzelnes Elektron und also in einem dreidimensionalen Raum gilt. Wir wollen für sie in Zukunft den Namen Quantenzelle benutzen und das Wort Eigenschwingung oder Eigenfunktion für die Gebilde im drei-n-dimensionalen q-Raum reservieren.

Wir wählen $n!$ miteinander entartete, orthogonal normierte und linear unabhängige Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2 \ldots \psi_{n!}$, welche je ein lineares Aggregat der durch Produktbildung $\alpha(1) . \beta(2) \ldots \zeta(n)$ und Permutation der n Nummern $1 \ldots n$ entstehenden Eigenfunktionen sind. Jede von ihnen ist natürlich Funktion der n Elektronennummern, welche bis auf weiteres (§ 6) die Objekte sein sollen, die wir permutieren.

Wir greifen die i-te Eigenfunktion ψ_i heraus. Setzt man in ihr die Permutation P ein, so wird

$$P . \psi_i = \sum_{k=1}^{n!} a_{ik}^{P} \psi_k$$

eine Linearkombination der einmal gewählten $n!$ Eigenfunktionen. Läßt man i alle Indizes von 1 bis $n!$ durchlaufen, so sieht man, daß die a_{ik}^{P} eine $n!$-reihige Matrix $\left(a_{ik}^{P}\right)$ bilden.

Läßt man P schließlich alle Permutationen $P_1 \ldots P_{n!}$ durchlaufen, so erhält man ein System von $n!$ Matrizen

$$\left(a_{ik}^{E}\right) \left(a_{ik}^{P_2}\right) \ldots \left(a_{ik}^{P_{n!}}\right).$$

* Speiser, S. 97—115; E. Wigner, l. c. und die dort angegebene Literatur.

Dieses System von Matrizen heißt in der Gruppentheorie eine **Darstellung der Permutationsgruppe**, sie erfüllt die gleiche Gruppenbedingung, wie die P selbst:

$$\left(a_{ik}^{P_1}\right) \cdot \left(a_{ik}^{P_2}\right) = \left(a_{ik}^{P_1 \cdot P_2}\right). \tag{3}$$

Ferner: geht man von einem einmal gewählten System von Eigenfunktionen $\psi_1 \ldots \psi_{n!}$ durch eine lineare orthogonale Substitution S zu neuen Eigenfunktionen $\varphi_1 \ldots \varphi_{n!}$ über

$$\varphi_i = \sum_{k=1}^{n!} s_{ik} \psi_k,$$

so transformieren sich die Matrizen $\left(a_{ik}^P\right)$ folgendermaßen:

$$\left(a_{ik}^*\right) = (s_{ik})\,(a_{ik})\,(s_{ik})^{-1}.$$

2. Die Gruppentheorie lehrt, daß man es durch eine einzige passend gewählte Substitution S immer erreichen kann, daß in **allen** Matrizen $\left(a_{ik}^P\right)$ mindestens eine Anzahl Nullen an den gleichen Stellen stehen, welche einen Zerfall jeder Matrix $\left(a_{ik}^P\right)$ in eine Reihe Untermatrizen

$$\left(b_{ik}^P\right), \quad \left(b_{ik}^{\prime P}\right) \ldots$$

bewirken:

$$\begin{pmatrix} b_{ik}^P & \begin{matrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & \\ 0 & \cdots & 0 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{matrix} & b_{ik}^{\prime P} \end{pmatrix} \quad \text{für alle } P.$$

Dadurch wird erreicht, daß gewisse Eigenfunktionen, z. B. $\psi_1 \ldots \psi_\alpha$, sich bei **jeder Permutation** P nur untereinander transformieren. Es stehen dann Nullen in den Kolonnen 1 bis α und den Reihen $\alpha + 1$ bis $n!$, ferner in den Reihen 1 bis α und den Kolonnen $\alpha + 1$ bis $n!$.

Die $n!$ Eigenfunktionen zerfallen so in getrennte **Gruppen**, die sich bei jeder Permutation P nur untereinander transformieren. Wir wollen annehmen, die Reduktion der $n!$-reihigen Matrizen $\left(a_{ik}^P\right)$ auf Untermatrizen $\left(b_{ik}^P\right)$, $\left(b_{ik}^{\prime P}\right) \ldots$ sei so weit vollzogen, als es überhaupt möglich ist: dann heißt ein System von $n!$ solchen Untermatrizen

$$\left(b_{ik}^{P_1}\right) \ldots \left(b_{ik}^{P_{n!}}\right)$$

eine „irreduzible Darstellung" der Permutationsgruppe. Eine solche hat es nur noch mit einigen Eigenfunktionen zu tun, nicht mehr mit allen, und besitzt $f < n!$ Reihen. Beim Hinzufügen einer in den Elektronen symmetrischen Störung bleiben die Eigenfunktionen $\psi_1 \ldots \psi_\alpha$, die miteinander

durch eine irreduzible Darstellung (b_{ik}^P) verbunden sind, entartet, während die verschiedenen Gruppen von Eigenfunktionen zu verschiedenen Termwerten gehören werden.

3. Im allgemeinen enthält die Darstellung (a_{ik}^P) mehrmals die gleiche* irreduzible Darstellung

$$(b_{ik}^{P_1}) \dots (b_{ik}^{P_{n!}}).$$

Es gibt dann unter den $n!$ Eigenfunktionen mehrere Gruppen, die sich bei allen Permutationen simultan transformieren. Die Gruppentheorie lehrt: Die irreduzible Darstellung (b_{ik}^P) tritt ebensooft auf, als ihre Reihenzahl beträgt. Sei diese f, das heißt der Entartungsgrad der Eigenfunktionen, die durch die Transformation (b_{ik}^P) zusammengefaßt werden, sei f, so gibt es nicht nur eine, sondern genau f solche Gruppen mit der gleichen Transformationseigenschaft. Jede dieser f Gruppen besitzt aber im allgemeinen einen eigenen Termwert. Für die Gesamtheit der f mal f Eigenfunktionen werde der Name System (Buchstabe Γ_σ, Γ_τ) gebraucht (z. B. Termsystem). Zu einem System gehört also genau eine irreduzible Darstellung.

4. Die Gruppentheorie lehrt ferner: Die Zahl der verschiedenen Systeme, also die Gesamtzahl der verschiedenen Sorten irreduzibler Darstellungen, ist gleich der Anzahl g der Permutationsklassen zur Zahl n**.

Endlich hat Wigner gezeigt: Zwei Eigenfunktionen ψ^σ, ψ^τ, welche verschiedenen Systemen angehören (also verschiedene nicht-äquivalente Darstellungen besitzen), kombinieren nicht. ($\int H \psi^\sigma \psi^\tau d\tau$ verschwindet, wenn H in den Elektronen symmetrisch ist.) Die Gesamtheit der Terme zerfällt in g Systeme, jedes System Γ_σ enthält f_σ verschiedene, je f_σ-fach entartete Terme, die aber unter sich kombinieren können.

Bis hierher war alles nur eine Wiederholung der Frobenius-Schur-Wignerschen Theorie, die des Zusammnnhangs wegen angebracht erschien.

§ 3. Die Gruppencharaktere***. 1. Der für die Theorie der Störungsenergie fundamentale Begriff, ist der Begriff des Gruppencharakters.

---

* Oder solche, die sich nur durch eine Transformation S von den (b_{ik}^P) unterscheiden. Man nennt $S(b_{ik}^P)S^{-1}$ zu (b_{ik}^P) äquivalent. Unter verschiedenen Darstellungen sind immer nicht-äquivalente gemeint.

** Es muß also $\sum_{\lambda=1}^{\lambda=g} f_\lambda^2 = n!$ sein.

*** Speiser, S. 115 bis 121.



Bildet man in einer irreduziblen Darstellung (b^P_{ik}), die dem System Γ_σ eigen ist*, die Diagonalsumme

$$\sum_{i=1}^{f} b^P_{ii} = \chi^\sigma_P, \tag{4}$$

so heißt χ der Charakter für die Permutation P. Er trägt noch den Index σ des Termsystems Γ_σ, für das die (b^P_{ik}) die Transformationseigenschaften angeben.

Selbstverständlich ist, daß χ als Diagonalsumme einer Säkulargleichung invariant gegenüber linearen Substitutionen unter den Eigenfunktionen der gleichen Gruppe, d. h. gegenüber Transformationen $S(b^P_{ik})\,S^{-1}$ ist.

Die sehr wohl ausgebildete Theorie der Gruppencharaktere bietet eine Fülle von Beziehungen, welche für die Berechnung der Störungsenergie direkt nutzbar zu machen sind. Wir stellen vorerst die für uns notwendigen Sätze zusammen.

2. Satz 1. Die Charaktere χ sind für alle Permutationen $P_1, P_2 \ldots$ der gleichen Klasse gleich:

$$\chi_{P_1} = \chi_{P_2}.$$

Es genügt also, die χ mit dem Index λ der Permutationsklasse zu versehen. (Wenn der obere Index σ fehlt, so gilt die Gleichung für alle Systeme Γ_σ.)

Satz 2. Es gilt die sehr wichtige Gleichung:

$$h_\lambda h_\mu \chi_\mu \chi_\lambda = \chi_E \sum_{\varkappa=1}^{g} c_{\lambda\mu\varkappa} \chi_\varkappa. \tag{5}$$

Die Größen h_λ, $c_{\lambda\mu\varkappa}$ sind aus Gleichung (2), § 1 zu entnehmen. Rechts ist über alle Klassen zu summieren.

Gleichung (5) gestattet in einfachster Weise (von den $c_{\lambda\mu\varkappa}$ sind meistens nur wenige von Null verschieden) aus wenigen bekannten Charakteren $\chi_1, \chi_2 \ldots$ die übrigen (für die anderen Permutationsklassen) zu berechnen. Die Charaktere sind, wie eigentlich zu erwarten, weitgehend voneinander abhängig. Eine weitere Fülle von Beziehungen sind bei Speiser (l. c.) zu finden.

Von Termsystem zu Termsystem sind die χ^σ_λ verschieden. Indessen besteht nur eine sehr beschränkte Anzahl von Möglichkeiten für die Zahlwerte, die χ^σ_λ annehmen kann, wie wir jetzt zeigen wollen.

---

* Die b^P_{ik} sollten eigentlich auch noch einen Index σ tragen. Wir lassen ihn weg, um nicht gar zu viel Indizes zu häufen.

Für eine spezielle Matrix $(b_{ik}^{P_s})$ läßt sich immer eine Transformation S angeben, welche sie auf Diagonalform bringt:

$$S(b_{ik}^{P_s})S^{-1} = (d_{ii}^{P_s}).$$

Bei den anderen Matrizen $P \neq P_s$ (auch wenn P zur gleichen Klasse wie P_s gehört) wird die gleiche Transformation S natürlich nicht die Diagonalform erzwingen. S ist im allgemeinen eine komplexe Transformation, da die (b_{ik}^P) nicht hermitisch* zu sein brauchen. In der Diagonalen werden folglich komplexe Zahlen stehen können. Nun erfüllen die b_{ik}^P die Gruppenbeziehung (3); insbesondere folgt aus

$$(P_s)^\beta = E$$

auch

$$(d_{ii}^{P_s})^\beta = E. \tag{6}$$

Die einzelnen Glieder $d_{ii}^{P_s}$ müssen demnach β-te Einheitswurzeln sein. Wir werden später (§ 4) sehen, daß χ seiner Bedeutung nach stets reell sein muß. War der Entartungsgrad des Termsystems Γ_0 gleich f_0 oder, was dasselbe ist, die Zahl der Reihen von $(d_{ii}^{P_s})$ gleich f_0, so folgt der

Satz 3. χ_λ^0 ist eine reelle Summe von f_0 β-ten Einheitswurzeln, wenn β den Periodizitätsgrad der Permutationsklasse λ angibt.

Ist z. B. $f = 4$, $\beta = 3$ [für Permutationen der Klasse (123)], ε die primitive dritte Einheitswurzel, so kann χ nur sein:

$$1 + 1 + 1 + 1 = 4$$
$$\text{oder: } 1 + 1 + \varepsilon + \varepsilon^2 = 1$$
$$\text{oder: } \varepsilon + \varepsilon^2 + \varepsilon + \varepsilon^2 = -2.$$

Der Fall, daß (b_{ik}^P) auf eine Einheitsmatrix transformiert werden kann [in (d_{ii}^P) stehen dann lauter gleiche β-te Einheitswurzeln], stellt einen Ausnahmefall dar, dessen Vorkommen durch folgende Sätze geregelt wird:

Satz 4. Gilt für ein bestimmtes P

$$(b_{ik}^P) = E \cdot \gamma$$

(wo γ ein Zahlenfaktor ist), so muß auch gelten

$$(b_{ik}^{P'}) = E\gamma,$$

wenn P' zur gleichen Klasse wie P gehört.

Beweis: Es ist $P' = SPS^{-1}$ und folglich $(b_{ik}^{P'}) = S(b_{ik}^P)S^{-1} = E \cdot \gamma$.

---

* Sind alle Eigenfunktionen orthogonal normiert, so gilt $b_{ik}^P = \overline{b_{ki}^{P^{-1}}}$, aber nicht: $b_{ik}^P = \overline{b_{ki}^P}$, was erst die Realität der (d_{ii}^P) bedingen würde. Für $P^{-1} = P$, das heißt z. B. Permutationen der Klasse (12), sind auch alle d_{ii}^P reell.

Umgekehrt: Wenn eine Permutation P eine Eigenfunktion nicht invariant läßt, so kann keine Matrix $(b_{ik}^{P'})$ Einheitsmatrix sein, wenn P' zur gleichen Klasse wie P gehört. Ferner:

Satz 4a: Wenn eine Eigenfunktion ψ_0 gegenüber allen Permutationen P einer Klasse invariant ist, so muß (b_{ik}^{P}) = Einheitsmatrix sein.

Beweis: Es ist $P_1 \psi_0 \equiv \psi_0$, $P_2 \psi_0 \equiv \psi_0 \dots$ usw. Ist $R' \dots$ eine Permutation, die ψ_0 nicht invariant läßt, so setze ich:

$$\varphi_1 \equiv \psi_0, \quad \varphi_2 \equiv R \psi_0, \quad \varphi_3 \equiv R' \psi_0 \dots \text{usw.}$$

Dann folgt:

$$P_1 \varphi_2 = P_1 R \psi_0$$
$$R^{-1} P_1 \varphi_2 = R^{-1} P_1 R \psi_0 = P_2 \psi_0 \equiv \psi_0,$$

wo P_2 zur gleichen Klasse wie P_1 gehört. Und:

$$R R^{-1} P_1 \varphi_2 \equiv P_1 \varphi_2 = R \psi_0 \equiv \varphi_2,$$

was zu beweisen war.

3. Die folgende Tabelle gibt für jedes β die denkbar möglichen χ-Werte an, wenn f gegeben ist. Der Fall, daß (b_{ik}^{P}) für ein P Einheitsmatrix sein kann, ist hierbei nicht in Betracht gezogen.

Im allgemeinen gibt es, auch bei festem n, mehrere Termsysteme mit dem gleichen Entartungsgrad f. Die Tabelle läßt Platz genug, um für diese Termsysteme noch verschiedene Charaktere zuzulassen.

f	$\beta = 2$	3	4	5 $\left(\delta = 2\cos\frac{2\pi}{5}\right)$
1	± 1	$+1$	± 1	
2	0	-1	0	
3	± 1	0	± 1	
4	$\pm 2, 0$	$1, -2$	$\pm 2, 0$	$2\delta, -2(1+\delta), -1, 2+\delta, 1-\delta$
5	$\pm 3, \pm 1$	$2, -1$	$\pm 3, \pm 1$	$1+2\delta, -(1+2\delta), 0, 3+\delta, 2-\delta$
9	$\pm 7, \pm 5, \pm 3, \pm 1$	$6, 3, 0, -3$	$\pm 7, \pm 5, \pm 3, \pm 1$	$1+4\delta, 2\delta, -1, -2(1+\delta), -(3+4\delta)$ $3(1+\delta), 2+\delta, 1-\delta, -3\delta, 5+2\delta,$ $+4, 3-2\delta, 7+\delta, 6-\delta.$

§ 4. Der Energieschwerpunkt der Termsysteme. 1. In § 3 hatten wir bemerkt, daß aus einem n-Körperproblem z. B. ein System Γ_σ oder f_σ Gruppen je f_σ-fach entarteter Eigenfunktionen mit den gleichen Transformationsmatrizen (b_{ik}^{P}), aber im allgemeinen verschiedenen Termwerten, entstehen. Diese f_σ verschiedenen Terme ergeben sich nach Wigner aus einer irreduziblen Säkulargleichung f_σ-ten Grades, in welcher wesentlich die einzelnen b_{ik}^{P} dieses Termsystems Γ_σ eingehen.

Bevor wir indessen diese Säkulargleichung anschreiben, wollen wir noch einige Bezeichnungen erklären:

ψ_E sei die „primitive" Produkteigenfunktion $\alpha(1)\,\beta(2)\dots\zeta(n)$. Übt man in ihr eine Permutation P aus, hält aber die Reihenfolge $\alpha, \beta \dots \zeta$

fest, so entsteht die Eigenfunktion ψ_P. Das entsprechende Matrizenelement der Störungsfunktion H heiße*

$$J_P = \int H \psi_E \psi_P d\tau. \tag{7}$$

Durchläuft P alle Permutationen, so erhält man alle vorkommenden Matrizenelemente. Das einzelne J_P charakterisiert weniger eine Vertauschung von Elektronennummern, als vielmehr eine Vertauschung von Elektronen gewisser Quantenzellen mit Elektronen gewisser anderer Zellen; denn eine Umbenennung der Elektronen mit anderen Zahlen in ψ_E und ψ_P ändert den Wert von J_P nicht (es gilt auch $J_P = \int H \psi_R \psi_{RP} d\tau$); J_P hängt allein von den Zellen ab, zwischen denen ein Austausch stattfindet.

Die f_σ-reihige Säkulargleichung für die f_σ Terme des Systems Γ_σ heißt nach Wigner**:

$$\begin{vmatrix} \sum_P b_{11}^P J_P - x & \sum_P b_{12}^P J_P \dots\dots & \sum_P b_{1f}^P J_P \\ \sum_P b_{21}^P J_P & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ \sum_P b_{f1}^P J_P & & \sum_P b_{ff}^P J_P - x \end{vmatrix} = 0. \tag{8}$$

Die Summen sind über sämtliche $n!$ Permutationen zu erstrecken. Für die einzelnen Terme selbst interessieren wir uns nicht; denn erstens sind sie doch anscheinend nur schwer zu erhalten, zweitens aber ist ihre Kenntnis in den meisten Fällen sehr überflüssig (vgl. § 7). Wohl aber interessieren wir uns für den Energieschwerpunkt, im wesentlichen also für die Summe der f_σ Wurzeln

$$x_1 + \cdots + x_{f_\sigma} = E^\sigma. \tag{9}$$

Dieser Schwerpunkt wird gerade das sein, was das eine Termsystem Γ_σ vor dem anderen Γ_τ auszeichnet.

* Hier ist angenommen, daß man in der Hamiltonschen Funktion eine kleine Störungsfunktion H abtrennen kann, z. B. die gegenseitigen Coulombschen Wechselwirkungen der Elektronen. Daß es Fälle gibt, wo man dies nicht kann, haben F. London und der Verfasser (l. c.) gezeigt. Dort ist z. B. das Potentialfeld, welches für das eine Elektron die ungestörte Bewegung bestimmt, für ein anderes Elektron ein Teil des Störungspotentials. Doch lassen sich alle Überlegungen unserer Arbeit auch auf diesen Fall übertragen, es kommt nur darauf an, daß die Störung in den Elektronen symmetrisch ist.

** Diese Gleichung tritt nach § 2 selbst f_σ-mal auf. Jede einzelne Wurzel von (8) ist zugleich f_σ-fache Wurzel des ganzen Säkularproblems.



2. Die Summe (9) ist nach bekannten Regeln gleich der Diagonalsumme von (8), wenn man x wegläßt.

$$E^\sigma = \sum_P b_{11}^P J_P + \sum_P b_{22}^P J_P + \cdots + \sum_P b_{ff}^P J_P,$$

oder, anders zusammengefaßt, unter Benutzung von (4):

$$E^\sigma = \sum_P \chi_P^\sigma J_P. \tag{10}$$

Der Energieschwerpunkt E^σ ist (von einem Zahlenfaktor f_σ abgesehen) eine Summe von Matrizenelementen, von denen jedes einen ganz bestimmten Austausch von Zelle zu Zelle repräsentiert. Die Koeffizienten sind die Gruppencharaktere, also einfache positive oder negative Zahlen.

Nach Satz 1 haben alle Matrizenelemente, die Permutationen derselben Klasse zugehören, den gleichen Koeffizienten (was kein Wunder ist, da in E^σ sicher keine Quantenzelle vor der anderen ausgezeichnet ist); bezeichnet man die Summe der Matrizenelemente einer Klasse λ mit $\sum_{\nu=1}^{h_\lambda} J_{P_\nu} = H_\lambda$, so kann man statt (10) auch schreiben:

$$E^\sigma = \sum_{\lambda=1}^{g} \chi_\lambda^\sigma H_\lambda. \tag{11}$$

Da die Zahl der verschiedenen Indizes λ gleich der Zahl der verschiedenen Indizes σ ist, so wird die Kenntnis der Energieschwerpunkte des gesamten n-Körperproblems (natürlich zu einer einzigen ungestörten Besetzung) durch ein quadratisches Schema χ_λ^σ vermittelt, mit g-Zeilen und Kolonnen.

3. Nach den Sätzen des vorigen § 3 ist schon eine ganze Menge über den Bau der Störungsenergie ausgesagt, — aber noch nicht alles. Es ist (vgl. die Tabelle) eben noch Platz dafür da, an der Gesamtheit der χ_λ^σ das Termsystem σ vom Termsystem τ zu unterscheiden, — selbst wenn $f_\sigma = f_\tau$ sein sollte (was vorkommen kann). Formal fehlt die genaue Kenntnis von χ_λ^σ für wenigstens die eine oder andere Klasse von Permutationen (woraus die übrigen χ_μ^σ für das gleiche Termsystem Γ_σ aber andere Permutationen μ nach (5) folgen).

Die Wignersche Theorie liefert diese fehlende Charakterisierung nicht. Wohl aber tut das eine Arbeit von Hund*, in welcher von je einer Eigenfunktion für jedes Termsystem gewisse „Symmetriecharaktere“ (welche nichts unmittelbar mit unserem χ zu tun haben)

* F. Hund, l. c.

angegeben werden, d. h. Symmetrieeigenschaften bezüglich Vertauschungen von Elektronennummern. Aber gerade nach solchen Symmetrieeigenschaften wird gefragt, wenn man die (b_{ik}^P), also auch die χ_λ^σ, kennenlernen will.

Aus den Symmetriecharakteren geht hervor: 1. Die einfache Zuordnung jedes Termsystems Γ_σ zu einer Permutationsklasse C_λ*. 2. Der Entartungsgrad f_σ. 3. Die Nichtkombinierbarkeit der Terme mit verschiedenen Symmetriecharakteren. 4. Die Zuordnung von Spinsymmetrien** zu den einzelnen Termsystemen, welche notwendig ist, um den Anschluß an die physikalischen Fragestellungen zu gewinnen (z. B. Auswahl der bei Berücksichtigung des Pauliprinzips tatsächlich vorkommenden Termsysteme; bei der Wechselwirkung getrennter Atome, Charakterisierung der elastischen Reflexion und des eine homöopolare Bindung vorstellenden Termsystems). Man wird die verschiedenen Termsysteme einfach durch ihre Symmetriecharaktere benennen. Wir werden zeigen, daß aus ihnen leicht und eindeutig die Gruppencharaktere χ zu gewinnen sind.

§ 5. **Bestimmung der Gruppencharaktere, Beispiele.** Die Hundschen Symmetriecharaktere sind Symbole folgender Art

$$\psi^\sigma \equiv \langle 1, 2 \ldots i \rangle \langle i+1, i+2 \ldots k \rangle \ldots [l, l+1, \ldots n], \qquad (12)$$

worin die Nummern $1, 2 \ldots i, k, l, n$ die Elektronennummern sind. Die Klammern $[\;]$, $\langle\;\rangle$ bedeuten, daß die Eigenfunktion ψ in den jeweils eingeklammerten Elektronennummern bzw. symmetrisch oder antisymmetrisch ist. Bei Berücksichtigung des Pauliprinzips kommen indessen nur Termsysteme vor, deren Symmetriecharakter aus höchstens zwei antisymmetrischen, aber keiner symmetrischen Klammer bestehen***.

Ersetzt man die Nummern $1 \ldots n$ durch andere Nummern aus $1 \ldots n$, so entstehen Eigenfunktionen, die mit ψ_σ entartet sind. Jedes Termsystem Γ_σ besitzt einen einzigen Symmetriecharakter.

Durch Linearkombination entarteter Eigenfunktionen wird die Symmetrie (12) indessen zerstört und durch eine andere ersetzt. Der Symmetriecharakter gibt also nicht die etwa allein vorkommenden Symmetrie-

* Bzw. Zuordnung zu einer Zerlegung n in Summanden.

** Bei Vernachlässigung aller magnetischen Wechselwirkungen darf man jeder Elektronennummer einen festen Spin ↑ oder ↓ zuschreiben, wobei es natürlich nur auf die relativen Spinrichtungen mehrerer Elektronen ankommt. Nur die Symmetrieverhältnisse werden dadurch richtig gegeben.

*** Das 2-Körperproblem bildet mit [12] eine Ausnahme. Daß genau zwei antisymmetrische Klammern vorkommen, hängt natürlich mit der Zahl 2 der Spinmöglichkeiten zusammen.



eigenschaften eines Systems an, sondern eine gewisse „Normalform" der Eigenfunktionen. Diese ist so bestimmt, daß die Eigenfunktionen in der Normalform in möglichst viel Elektronen antisymmetrisch sind.

Um die χ_λ^σ für wenigstens eine Permutationsklasse λ zu bestimmen, wird man f_σ linear unabhängige Symmetriecharaktere des Systems Γ_σ so zusammenstellen, daß man f_σ Eigenfunktionen besitzt, die alle gegenüber einer Permutation P_0 aus λ invariant sind. Dann läßt sich χ_λ^σ sofort ablesen. (Hauptachsentransformation von $(b_{ik}^{P_0})$.)

Als Beispiele berechnen wir E^σ für zwei Eigenfunktionen des 4-Körperproblems und eine Eigenfunktion des 6-Körperproblems.

a) Im 4-Körperproblem ist $g = 5$. Von den fünf Termsystemen kommen drei mit folgenden Symmetriecharakteren in der Natur vor:

	Γ_1	Γ_2	Γ_3
$\psi =$	$[\langle 1\,2\rangle\langle 3\,4\rangle]$,	$\langle 1\,2\,3\rangle, 4$,	$\langle 1\,2\,3\,4\rangle$,
	$2+2$	$3+1$	4
$f =$	2	3	1.
	↑↑↓↓	↑↑↑↓	↑↑↑↑

In der zweiten Zeile steht die zugehörige Zerlegung von $n = 4$ in Summanden, in der dritten der Entartungsgrad, in der vierten die etwa mögliche zugehörige Spinverteilung.

Es gibt ferner fünf Permutationsklassen mit den Elementenzahlen

	(1)	(1 2)	(1 2) (3 4)	(1 2 3)	(1 2 3 4)
$h =$	1	6	3	8	6.

I. $\Gamma_1 = [\langle 1\,2\rangle\langle 3\,4\rangle]$*, $f_1 = 2$.

Da E die identische Transformation vorstellt, so ist χ_E immer bekannt:

$$\chi_E^1 = f_1 = 2. \tag{13a}$$

Ferner sind die Bedingungen des Satzes 4 erfüllt für die Permutationen der Klasse $(1\,2)(3\,4)$, woraus

$$\chi_{(1\,2)(3\,4)} = 2$$

folgt.

Man kann ferner folgende zwei unabhängige Linearkombinationen bilden mit anderen Symmetrien

$$[\langle 1\,3\rangle\langle 2\,4\rangle] + [\langle 1\,4\rangle\langle 2\,3\rangle] \rightarrow [1\,2][3\,4],$$
$$[\langle 1\,2\rangle\langle 3\,4\rangle] \rightarrow \langle 1\,2\rangle\langle 3\,4\rangle.$$

Die Bildung dieser Linearkombinationen bedeutet die Hauptachsentransformation der Matrizen

$$b_{ik}^{(1\,2)}, \quad b_{ik}^{(3\,4)} \quad \text{und} \quad b_{ik}^{(1\,2)(3\,4)} \quad \text{gleichzeitig.}$$

* $[\langle 1\,2\rangle\langle 3\,4\rangle]$ bedeutet: $[\langle 1\,2\rangle\langle 3\,4\rangle]$ $[\langle 3\,4\rangle\langle 1\,2\rangle]$.

Man findet

$$\chi^1_{(1\,2)} = +1 - 1 = 0 \tag{13b}$$

und bestätigt (13a).

Die noch fehlenden $\chi^1_{(1\,2\,3)}$ und $\chi^1_{(1\,2\,3\,4)}$ ergeben sich aus den Gleichungen (2) und (5). (2) lautet hier z. B.:

$$\left.\begin{aligned} C^2_{(1\,2)} &= 6\,C_E + 2\,C_{(1\,2)(3\,4)} + 3\,C_{(1\,2\,3)}, \\ C_{(1\,2)}\,C_{(1\,2\,3)} &= 4\,C_{(1\,2)} + 4\,C_{(1\,2\,3\,4)} \end{aligned}\right\} \tag{13c}$$

woraus sich ergibt:

$$\left.\begin{aligned} \chi^1_{(1\,2\,3)} &= -1, \\ \chi^1_{(1\,2\,3\,4)} &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{13d}$$

wonach alle χ^1 und also auch E^1 bekannt ist.

II. $\Gamma_2 = \langle 1\,2\,3\rangle, 4,\ f_2 = 3.$

Hier ist: $\chi^2_E = 3.$

Satz 4 findet für die Permutationen der Klasse (1 2 3) in negativem Sinne Anwendung. Die Tabelle in § 3 lehrt dann

$$\chi^2_{(1\,2\,3)} = 0. \tag{14a}$$

Man bildet folgende Hauptachsentransformation der Matrix $b^{(1\,2)}_{ik}$, $b^{(3\,4)}_{ik}$ und $b^{(1\,2)(3\,4)}_{ik}$

$$\begin{aligned} \langle 1\,2\,3\rangle, 4 + \langle 1\,2\,4\rangle\,3 &\rightarrow \langle 1\,2\rangle [3\,4] \\ \langle 2\,3\,4\rangle, 1 + \langle 1\,3\,4\rangle, 2 &\rightarrow [1\,2]\langle 3\,4\rangle \\ \langle 2\,3\,4\rangle\,1 - \langle 1\,3\,4\rangle, 2 &\rightarrow \langle 1\,2\rangle\langle 3\,4\rangle. \end{aligned}$$

Hieraus folgt:

$$\left.\begin{aligned} \chi^2_{(1\,2)} &= 1 - 1 - 1 = -1, \\ \chi^2_{(1\,2)(3\,4)} &= -1 - 1 + 1 = -1. \end{aligned}\right\} \tag{14b}$$

$\chi^2_{(1\,2\,3\,4)}$ bestimmt sich aus (13c) zu

$$\chi^2_{(1\,2\,3\,4)} = +1. \tag{14c}$$

Die Charaktere des 4-Elektronenproblems für die verschiedenen Klassen sind also:

Klasse	[⟨1 2⟩ ⟨3 4⟩]	⟨1 2 3⟩, 4
(1)	2	3
(1 2)	0	−1
(1 2) (3 4)	2	−1
(1 2 3)	−1	0
(1 2 3 4)	0	+1

b) Schließlich noch ein komplizierteres Beispiel, um zu zeigen, daß die Methode auch in Fällen zum Ziele führt, wo eine direkte Lösung des Säkularproblems ganz aussichtslos ist.

Der Zerlegung $6 = 3 + 3$ des 6-Körperproblems entspricht die Eigenfunktion des Termsystems Γ_3

$$\psi = [\langle 1\,2\,3\rangle\langle 4\,5\,6\rangle]$$

mit $f = 5$ und der Spinverteilung

$$\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow.$$

Die $g = 11$ Permutationsklassen haben die Elementenzahlen

(1)	(1 2)	(1 2) (3 4)	(1 2 3)	(1 2 3 4)	(1 2) (3 4 5)
1	15	45	40	90	120

(1 2 3 4 5)	(1 2) (3 4) (5 6)	(1 2) (3 4 5 6)	(1 2 3) (4 5 6)	(1 2 3 4 5 6)
144	15	90	40	120.

III. $\Gamma_3 = [\langle 1\,2\,3\rangle\langle 4\,5\,6\rangle]$, $f_3 = 5$.

$$\chi_E = 5.$$

Die Hauptachsentransformation (für eine größere Anzahl von Permutationen):

$$[\langle 1\,2\,3\rangle][\langle 4\,5\,6\rangle] - [\langle 1\,2\,4\rangle\langle 3\,5\,6\rangle] \rightarrow \langle 1\,2\rangle\langle 3\,4\rangle\langle 5\,6\rangle$$
$$[\langle 1\,2\,3\rangle][\langle 4\,5\,6\rangle] + [\langle 1\,2\,4\rangle\langle 3\,5\,6\rangle] \rightarrow \langle 1\,2\rangle[3\,4]\langle 5\,6\rangle$$
$$\text{entsprechend} \rightarrow [1\,2]\langle 3\,4\rangle\langle 5\,6\rangle$$
$$\text{und} \rightarrow \langle 1\,2\rangle\langle 3\,4\rangle[5\,6]$$
$$[\langle 1\,6\,3\rangle\langle 4\,5\,2\rangle] + [\langle 1\,6\,4\rangle\langle 3\,5\,2\rangle] + [\langle 1\,5\,3\rangle\langle 4\,6\,2\rangle] + [\langle 1\,5\,4\rangle\langle 3\,6\,2\rangle] \rightarrow [1\,2][3\,4][5\,6]$$

liefert:

$$\left.\begin{aligned} \chi_{(1\,2)} &= -1 - 1 - 1 + 1 + 1 = -1 \\ \chi_{(1\,2)(3\,4)} &= +1 - 1 + 1 - 1 + 1 = +1 \\ \chi_{(1\,2)(3\,4)(5\,6)} &= -1 + 1 + 1 + 1 + 1 = +3. \end{aligned}\right\} \qquad (15\,\mathrm{a})$$

Aus den Gleichungen

$$C^2_{(1\,2)} = 15\,C_E + 3\,C_{(1\,2\,3)} + 2\,C_{(1\,2)(3\,4)},$$
$$C^2_{(1\,2\,3)} = 40\,C_E + 2\,C_{(1\,2\,3)(4\,5\,6)} + 8\,C_{(1\,2)(3\,4)} + 5\,C_{(1\,2\,3\,4\,5)} + 10\,C_{(1\,2\,3)},$$
$$C_{(1\,2)}\,C_{(1\,2\,3)} = 8\,C_{(1\,2)} + 4\,C_{(1\,2\,3\,4)} + C_{(1\,2)(3\,4\,5)},$$
$$C_{(1\,2)}\,C_{(1\,2)(3\,4)} = 6\,C_{(1\,2)} + 3\,C_{(1\,2)(3\,4\,5)} + 3\,C_{(1\,2)(3\,4)(5\,6)} + 2\,C_{(1\,2\,3\,4)},$$
$$C_{(1\,2)}\,C_{(1\,2\,3\,4)} = 9\,C_{(1\,2\,3)} + 4\,C_{(1\,2)(3\,4)} + 5\,C_{(1\,2\,3\,4\,5)} + C_{(1\,2)(3\,4\,5\,6)},$$
$$C_{(1\,2)}\,C_{(1\,2\,3\,4\,5)} = 6\,C_{(1\,2)(3\,4\,5)} + 8\,C_{(1\,2\,3\,4)} + 6\,C_{(1\,2\,3\,4\,5\,6)},$$
$$C_{(1\,2)}\,C_{(1\,2)(3\,4)(5\,6)} = C_{(1\,2)(3\,4)} + 2\,C_{(1\,2)(3\,4\,5\,6)},$$

folgen:

$$\left.\begin{aligned} \chi_{(1\,2\,3)} &= -1 & \chi_{(1\,2\,3\,4)} &= +1 \\ \chi_{(1\,2)(3\,4\,5)} &= -1 & \chi_{(1\,2)(3\,4\,5\,6)} &= -1 \\ & & \chi_{(1\,2\,3\,4\,5)} &= 0 \\ \chi_{(1\,2\,3)(4\,5\,6)} &= +2 & \chi_{(1\,2\,3\,4\,5\,6)} &= 0, \end{aligned}\right\} \qquad (15\,\mathrm{b})$$

womit E^3 bekannt ist.

Auf die hier formal durchgerechneten Beispiele werden wir wieder zurückkommen, um sie weiter — physikalisch — durchzudiskutieren.

Die vorliegende Theorie gestattet ohne wesentliche Mühe, auch recht komplizierte Mehrkörperprobleme zu behandeln.

II. Physikalische Folgerungen.

§ 6. Diskussion der Störungsenergie. 1. Die formalen Betrachtungen des ersten Teiles haben gezeigt, daß jedem Termsystem Γ_σ ein System von Gruppencharakteren χ_λ^σ zuzuordnen ist, wo die χ positive oder negative ganze Zahlen sind. Der Energieschwerpunkt des Termsystems ist dann durch das lineare Aggregat [wir schreiben wieder die Permutationen einer Klasse getrennt (10)]

$$E^\sigma = \sum_P \chi_P^\sigma J_P$$

gegeben. Um dieses einfache Resultat noch etwas anders zu verstehen, wollen wir statt der Matrizenelemente J_P die Frequenzen

$$\nu_P = \frac{J_P}{h}, \qquad \nu^\sigma = \frac{E^\sigma}{h} \tag{16}$$

betrachten.

ν_P wird als die Frequenz desjenigen Austausches (von Zelle zu Zelle) zu verstehen sein, der durch die Permutation P vermittelt wird. Jedes Termsystem zeichnet sich also durch eine charakteristische Termfrequenz ν_σ aus, welche eine Summe (bzw. Differenz) einfacher Austauschfrequenzen ν_P ist. Die Zerlegung des ganzen Termkomplexes in Termsysteme mit verschiedenen linearen Kombinationen der Austauschfrequenzen entspricht in gewissem Sinne der Zerlegung eines verkoppelten Systems gleicher Oszillatoren in Hauptschwingungen — mit einem großen Unterschied. In der klassischen Mechanik ist die Zahl der Hauptschwingungen gleich der Zahl der Freiheitsgrade. In der Quantenmechanik ist für die Zahl der Termsysteme aber die Mannigfaltigkeit der Permutierungsgruppe maßgebend. Die neu auftretenden Störungsfrequenzen dokumentieren sich dadurch gerade als Austauschfrequenzen.

2. Wie hat man nun noch die Aufspaltung der f_σ Terme innerhalb eines Termsystems Γ_σ zu verstehen? Wir wollen uns von dem Zustandekommen dieser Aufspaltung ein anschauliches Bild machen, durch eine Betrachtung, welche uns nachher (§ 7) wichtige Anwendungen gestattet.

Wir denken uns ein Termsystem Γ_σ, für das der Symmetriecharakter

$$\psi^\sigma = \langle 1,2 \ldots i \rangle \langle i+1, \ldots n \rangle \tag{17}$$



(es ist der allgemeinste, der in der Natur vorkommt, vgl. § 5) bekannt ist. (17) gibt Antwort auf die Frage nach den Transformationseigenschaften der Eigenfunktion, wenn man die Elektronen als Objekte vertauscht. Wir wollen diese Betrachtung umwenden in die physikalischere: Wie verhält sich die Eigenfunktion, wenn man Elektronen gewisser Zellen mit denen anderer Zellen vertauscht? (Die Frequenzen dieser Austausche sind die ν_P.)

Wir bezeichnen Quantenzellen mit $\alpha, \beta, \ldots \zeta \ldots$ usw. Eine Eigenfunktion, die der Transformationsforderung (17) genügt, die aber keine richtige Eigenfunktion nullter Näherung des n-Körperproblems ist, ist z. B. folgendes lineare Aggregat einfacher Produkteigenfunktionen mit Koeffizienten ± 1:

$$\Phi = \langle \alpha(1)\beta(2)\ldots\varepsilon(i)\rangle\langle\zeta(i+1)\ldots\eta(n)\rangle \tag{18}$$

[Das Symbol z. B. $\langle\alpha(1)\beta(2)\rangle\langle\gamma(3)\delta(4)\rangle$ soll einfach bedeuten:

$$\big(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\big)\cdot\big(\gamma(3)\delta(4) - \gamma(4)\delta(3)\big),$$

woraus auch der Sinn von (18) klar wird.]

(18) drückt zugleich Antisymmetrie in den Zellen $\alpha \ldots \varepsilon$ und $\zeta \ldots \eta$ aus; d. h. Φ ist antisymmetrisch, wenn man z. B. ein Elektron von α mit einem Elektron von ε vertauscht.

Man kann nun die Zellen $\alpha \ldots \eta$ formal in (18) vertauschen (Permutationen der Zellen wollen wir mit $\overline{P}$, $\overline{R}$ usw. bezeichnen); hält man die Reihenfolge $1 \ldots n$ der Elektronennummern fest, so bleibt die Symmetrieeigenschaft (17) bestehen.

$$\Psi = \overline{P}\,.\,\Phi\,\big(\text{z. B. } \langle\alpha(1)\zeta(2)\ldots\beta(i)\rangle\langle\gamma(i+1)\ldots\delta(n)\rangle\big)$$

erfüllt auch noch (17), ist aber jetzt in anderen Zellen $\alpha, \zeta \ldots \beta$ und $\gamma \ldots \delta$ antisymmetrisch.

Im ganzen kann man auf diese Weise höchstens

$$p = \frac{n!}{i!\,(n-i)!}$$

verschiedene solche Teilfunktionen Φ, $\Psi \ldots$ herstellen.

Die richtige Eigenfunktion (17) nullter Näherung ist nun sicher ein lineares Aggregat dieser p-Teilfunktion

$$\psi^0 = A\,\Phi + B\,\Psi + \cdots + X\,\Xi \tag{19}$$

— mit Koeffizienten $A \ldots X$, die noch in beliebiger Weise (auch algebraisch!) von den Matrizenelementen abhängen können.

Nun gibt es nicht eine, sondern f_σ verschiedene Eigenfunktionen mit dem gleichen Symmetriecharakter (17). Sie werden sein:

$$\left.\begin{aligned} \psi_1^\sigma &= A_1 \Phi + \cdots + X_1 \Xi \\ \psi_2^\sigma &= A_2 \Phi + \cdots + X_2 \Xi \\ &\vdots \qquad\qquad\quad \vdots \\ \psi_{f_\sigma}^\sigma &= A_{f_\sigma} \Phi + \cdots + X_{f_\sigma} \Xi \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Diese ψ_i^σ müssen sich aus der Säkulargleichung (8) f_σ-ten Grades ergeben, welche — solange sie noch nicht auf Diagonalform gebracht ist — aus f_σ verschiedenen einfachen Aggregaten (mit Koeffizienten ± 1) der Teilfunktionen $\Phi \ldots \Xi$ gebildet wird. Sie seien

$$\Lambda_1, \Lambda_2 \ldots \Lambda_{f_\sigma}.$$

3. Denken wir uns eine kleine Störung (sie existiert in Wirklichkeit nie), welche zwar die Aufteilung der ganzen $n!$ Eigenfunktionen in die verschiedenen Systeme bewerkstelligt, die Λ_i aber noch unbehelligt nebeneinander bestehen läßt. Dann besitzt jedes Λ_i seine eigene, ganz bestimmte Austauschfrequenz ν_i, aber außer $h\nu_i$ keine weitere Energie. (In Wirklichkeit besteht dieses ν_i niemals.) Die Summe aller ν_i aber ist

$$\nu_1 + \nu_2 + \cdots + \nu_{f_\sigma} = \nu^\sigma$$

gleich dem richtigen Frequenzschwerpunkt (von der Konstanten f_σ abgesehen) des Termsystems.

In den Funktionen Λ_i hat man eine Reihe f_σ ungleichfrequenter Oszillatoren vor sich. (Die Frequenzen sind bloße Austauschfrequenzen.) Verkoppelt man sie schließlich noch (so daß die wirkliche Störung vorhanden ist), so geschieht dasselbe, was in der Mechanik geschieht, wenn man ungleiche Oszillatoren verkoppelt: sie bilden f_σ Normalschwingungen, deren Frequenzen irreduzible Wurzeln von Gleichungen höheren Grades sind, und an denen man nichts einfaches bemerken kann, — außer, daß sie sicher keine verschwindenden elektrischen Momente haben, sondern optisch kombinieren.

(20) gibt ein anschauliches Bild vom Aufbau der richtigen Eigenfunktionen aus Teilfunktionen. Wir werden an ihm in den nächsten Paragraphen wichtige physikalische Folgerungn ziehen.

§ 7. Ausartung der Termsysteme. 1. Bei den in der Natur vorkommenden Fällen sind die Quantenzellen nicht alle voneinander verschieden. Wenn man die Spineigenschaften außer Betracht läßt, gehören die beiden Elektronen einer K-Schale identischen Zellen an. Spezialisierungen dieser Art bringen tiefgehende Änderungen in dem Aufbau

der Eigenfunktionen und der Eigenwerte mit sich. Erstens: Gewisse Termsysteme können nicht mehr vorkommen, diejenigen nämlich, in denen mehr Elektronen antisymmetrisch verbunden sind, als es verschiedene Zellen gibt. Zweitens aber wird die Zahl der Terme innerhalb eines Termsystems, die gleich dem Entartungsgrad f_a war, solange alle Zellen verschieden waren, verringert; oft bleibt nur ein einziger Term übrig.

Diese letzte Erscheinung wollen wir Ausartung des Termsystems nennen. Die meisten bisher in der Quantenmechanik explizite behandelten Mehrkörperprobleme (einfach angeregtes Li-Atom, Störung zweier He-Atome) lieferten nur vollständig ausgeartete Terme; die Aufspaltung in verschiedene Terme tritt ziemlich selten ein. (Bei Li müßte auch ein K-Elektron angeregt werden. Die hierzu nötige Energie liefert aber lieber Abionisation des Leuchtelektrons.)

2. Die Ausartungsverhältnisse lassen sich an den Formeln des vorigen § 6 leicht studieren. Wir denken uns sämtliche Teilfunktionen in der Form (18) hergestellt:

$$\Phi, \Psi, \ldots \Xi.$$

Setzt man jetzt $\alpha \equiv \beta$, so verschwindet jede Teilfunktion, wo α und β antisymmetrisch verbunden, also in der gleichen Klammer auftreten. Weiter werden zwei Teilfunktionen identisch gleich, wenn sie sich vorher nur durch eine Transposition $(\alpha\beta)$ unterschieden. Der Erfolg wird sein, daß man nicht mehr f_a linear unabhängige ψ_i^a bilden kann. Der häufigste Fall ist der, daß nur ein einziges Φ übrigbleibt, aus dem sich genau eine Eigenfunktion

$$\psi^a \equiv \Phi \tag{21}$$

bildet.

Der Fall der Ausartung bietet deshalb hervorragendes Interesse (— abgesehen davon, daß er außerordentlich häufig in der Natur vorkommt —), weil sich dann aus den formalen Überlegungen des ersten Teiles dieser Arbeit bereits der vollständige, richtige Termwert ergibt — nicht erst der Energieschwerpunkt —; und wir haben gezeigt, daß bei ausgearteten Systemen die Störungsenergie sich additiv aus Austauschgliedern zusammensetzt.

3. Hierzu ist noch zu sagen, daß durch die Ausartung auch Matrizenelemente J_P, $J_{P'}$ gleich werden, die zu verschiedenen Permutationsklassen gehören (Beispiele in § 8); es wird daher nicht mehr richtig sein, daß alle Matrizenelemente der gleichen Klasse den gleichen Faktor haben. Ferner muß man beachten, daß die Störungsenergie, die man so erhält,



eventuell noch mit einem Zahlenfaktor zu multiplizieren ist, da bei der Ausartung die Normierung verloren gehen kann. Der richtige Faktor ergibt sich ohne weiteres daraus, daß der Koeffizient von J_E, welches die „naive Coulombsche" Wechselwirkung vorstellt, gleich 1 sein muß.

Wir haben bei der Behandlung der Störungsenergie den Weg über das nichtausgeartete System genommen, — weil dort offenbar durchsichtigere Gesetzmäßigkeiten herrschen.

4. Als Beispiele für die Ausartung wählen wir die gleichen wie in § 5. Für die Eigenfunktionen des 4-Körperproblems wollen wir zwei Zellen α und β identifizieren (K-Schale), für das 6-Körperproblem zweimal zwei Zellen (2 K-Schalen oder K- und L_{11}-Schale) α und β sowie γ und δ.

a) I. Für die Eigenfunktion $\Gamma_1 = [\langle 12\rangle\langle 34\rangle]$ sind die Teilfunktionen (18)

$$\Phi = [\langle\alpha\beta\rangle\langle\gamma\delta\rangle]$$
$$\Psi = [\langle\alpha\gamma\rangle\langle\beta\delta\rangle]$$
$$X = [\langle\alpha\delta\rangle\langle\beta\gamma\rangle].$$

Setzt man $\alpha \equiv \beta$, so wird

$$\Phi = 0, \; \Psi \equiv X,$$

wir haben vollständige Ausartung.

II. Für $\Gamma_2 = \langle 123\rangle, 4$

$$\Phi = \langle\alpha\beta\gamma\rangle, \delta, \quad \Psi = \langle\alpha\gamma\delta\rangle, \beta,$$
$$X = \langle\alpha\beta\delta\rangle, \gamma, \quad \Xi = \langle\beta\gamma\delta\rangle, \alpha.$$

Setzt man $\alpha \equiv \beta$, so folgt aus

$$\Phi = X = 0 \quad \Psi \equiv \Xi$$

wieder vollständige Ausartung.

Die beiden Beispiele repräsentieren folgende physikalische Fälle: 1. Ein Be-Atom mit vollbesetzter K-Schale, sonst aber beliebiger Anregung. 2. Störung eines neutralen Li-Atoms und eines neutralen H-Atoms. Da die beiden behandelten Termsysteme bei unserer Ausartung auch die einzig möglichen des 4-Körperproblems sind, so bestätigt sich: 1. Be hat zwei ausgeartete Termsysteme (Singulett- und Triplett) mit je einem Term für jede ungestörte Besetzung (von der Spinaufspaltung abgesehen). Oder: Die Termmannigfaltigkeit ist die gleiche, wie wenn die K-Elektronen nicht vorhanden wären. die K-Schale bringt keine neue Aufspaltung hervor. 2. Ein neutrales Li- und ein neutrales H-Atom haben genau zwei Wechselwirkungsenergien (eine der elastischen Reflexion und eine einer

homöopolaren Bindung Li H entsprechend), auch hier bringt die Austauschmöglichkeit mit den K-Elektronen nur quantitative Änderungen [diese aber wahrscheinlich in beträchtlichem Ausmaß (§ 9)] zustande. (Allgemeiner Beweis dieses fundamentalen Satzes in § 8.)

b) III. Die Eigenfunktion $\Gamma_3 = [\langle 1\,2\,3\rangle\,\langle 4\,5\,6\rangle]$ besitzt folgende Teilfunktionen (wir lassen die Klammern weg):

*	$\alpha\beta\gamma,\ \delta\varepsilon\eta$		$\alpha\delta\varepsilon,\ \beta\gamma\eta$
*	$\alpha\beta\delta,\ \gamma\varepsilon\eta$		$\alpha\delta\eta,\ \beta\gamma\varepsilon$
*	$\alpha\beta\varepsilon,\ \gamma\delta\eta$	*	$\alpha\gamma\delta,\ \beta\varepsilon\eta$
*	$\alpha\beta\eta,\ \gamma\delta\varepsilon$		$\alpha\gamma\varepsilon,\ \beta\delta\eta$
*	$\alpha\varepsilon\eta,\ \beta\gamma\delta$		$\alpha\gamma\eta,\ \beta\delta\varepsilon$

Setzt man $\alpha = \beta,\ \gamma = \delta$, so verschwinden die mit einem * bezeichneten Teilfunktionen. Die anderen werden identisch gleich, und zwar

$$\alpha\gamma\varepsilon,\ \alpha\gamma\eta = \alpha\gamma\eta,\ \alpha\gamma\varepsilon.$$

IV. Der Vollständigkeit halber werde noch gesagt, daß auch die Eigenfunktion $\Gamma_4 = \langle 1\,2\rangle\,\langle 3\,4\,5\,6\rangle$ des 6-Körperproblems ebenfalls für $\alpha = \beta,\ \gamma = \delta$ vollständige Ausartung zeigt, wie man auf dem gleichen Wege sofort nachweist. III und IV sind bei dieser Ausartung die einzigen Eigenfunktionen des 6-Körperproblems; sie zeigen z. B., daß für zwei Li-Atome dasselbe gilt, wie für Li und H oder H und H, neben entsprechenden spektroskopischen Tatsachen für Sauerstoff und Kohlenstoff †.

§ 8. Austausch als Störung. Die Problemstellung des Mehrkörperproblems wird gerade in den wichtigsten Fällen auf folgende Frage hinauslaufen: Man hat irgend ein System A von k Teilchen, welches man in nullter Näherung für sich allein betrachten und mit den Mitteln der § 1 bis 5 behandeln kann (z. B. die Leuchtschale eines Atoms, oder ein ganzes Atom für sich). Mit diesem System A tritt in erster Näherung ein System B von l Teilchen in Wechselwirkung (z. B. der Leuchtschale untergebaute abgeschlossene Schalen oder ein zweites Atom). Als neue Störungen treten jetzt — neben den Coulombschen Wechselwirkungen der einzelnen Ladungen — die Austauschmöglichkeiten der K-Elektronen des Systems A mit den l Elektronen des Systems B hinzu. Statt eines k Körperproblems und eines l Körperproblems hat man jetzt ein $k + l$-Körperproblem — mit einer viel größeren Termmannigfaltig-

† Die spektroskopischen Tatsachen sind sämtlich bei Hund und Wigner (l. c.) enthalten.



keit. Die Terme des Systems A werden durch die Wechselwirkung mit B aufgespalten — und natürlich auch quantitativ verschoben. Ein Beispiel für die Zerspaltung bietet die Wechselwirkung zweier H-Atome *, wo statt des einen H-Grundzustandtermes zwei neue auftreten.

Man kann die Verzweigung der Terme des Systems A durch die Störung von seiten des Systems B unschwer übersehen. Indessen werden wir uns auf einen Spezialfall beschränken, der aber für die ganze Systematik des periodischen Systems in spektroskopischer und chemischer Hinsicht fundamental ist: auf den Spezialfall nämlich, daß das System B eine abgeschlossene Schale ist. Für diesen Fall zeigen wir: die Zahl der Terme im System $A + B$ ist genau die gleiche wie im System A. Die störende Wirkung von B auf A besteht allein in einer Verschiebung der Terme.

Die Teilfunktionen des Systems A mögen sein:

$$\Phi = \langle \alpha, \beta \ldots \delta \rangle \langle \varepsilon \ldots \xi \rangle \tag{22}$$

und die aus (21) durch Permutationen $\overline{P}$ der Zellen entstehenden. Sie entsprechen einem Symmetriecharakter

$$\langle 1 \ldots i \rangle \langle i + 1 \ldots k \rangle, \tag{23}$$

dem allgemeinst möglichen des k-Körperproblems. Das System B bestehe aus den beiden identischen Zellen $\varphi \varphi$ (K-Schale). Aus der Teilfunktion Φ zweigen sich durch Hinzufügen von $\varphi \varphi$ folgende Teilfunktionen des $k + 2$-Körperproblems ab, wenn man beachtet, daß beide φ nicht gleichzeitig in derselben antisymmetrischen Klammer vorkommen können:

$$\Phi$$

$$\Phi' = \langle \alpha_1 \ldots \delta, \varphi \rangle \langle \varepsilon \ldots \zeta, \varphi \rangle \quad \langle \alpha \ldots \delta, \varphi \rangle \langle \varepsilon \ldots \zeta \rangle, \varphi \quad \langle \alpha \ldots \delta \rangle \langle \varepsilon \ldots \zeta \varphi \rangle, \varphi, \tag{22'}$$

allein die linksstehende Teilfunktion ist aber möglich, weil die anderen zu verbotenen Termsystemen gehören (Pauliprinzip). Sie entspricht eindeutig dem Symmetriecharakter

$$\langle 1 \ldots i + 1 \rangle \langle i + 2 \ldots k + 2 \rangle. \tag{23'}$$

Durch Permutation der Zellen $\alpha \ldots \zeta, \varphi, \varphi$ entstehen die anderen Teilfunktionen des Systems $A + B$. Nun sieht man aber, daß die Zahl der neuen Teilfunktionen genau die gleiche ist, wie die des Systems A, da die φ daran gebunden sind, getrennt in jeder Klammer vorzukommen, sich also an den Permutationen $\overline{P}$ gar nicht beteiligen. Die Zahl der

* l. c.

Terme von (22′) ist also die gleiche wie die von (23), — (23′) ist ersichtlich partiell ausgeartet.

Damit ist allgemein gezeigt, daß durch Wechselwirkung mit abgeschlossenen Schalen* keine neue Aufspaltung der Terme entsteht. Hierin liegt wohl die sinnfälligste Eigenschaft einer abgeschlossenen Schale. Sie allein ist Schuld daran, daß es ein periodisches System gibt mit homologen Reihen, in denen die Elemente homologe, spektroskopische und chemische Eigenschaften zeigen.

Die Erfahrung hat schon seit langer Zeit „abgeschlossene Schalen“ mit eben dieser Eigenschaft verlangt und zu fingieren gelehrt; man lernte sie als Kugelladungen** usw. behandeln, die von dem Aufbau aus denselben Elektronen, wie es das Leuchtelektron ist, wenig verraten. Erst die Quantenmechanik liefert hierfür Rechtfertigung und Verständnis.

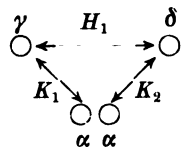
§ 9. Die Termverschiebung. 1. Wir wollen noch einen Schritt weitergehen und versuchen, einiges qualitative über die Art der Termverschiebungen, die durch die Austauschmöglichkeiten mit abgeschlossenen Schalen entstehen, zu sagen. Um einen konkreten Fall vor Augen zu haben, wollen wir für die Beispiele I und II mit der Ausartung des § 7 die Störungsenergie explizite angeben. Schreibt man sich die 24 Matrizenelemente (unter ihnen sind nur 17 verschiedene) hin und identifiziert zwei Quantenzellen $\alpha \equiv \beta$, so bleiben noch folgende Matrizenelemente (die Elektronennummern sind als Indizes geschrieben):

$$\left.\begin{array}{ll}
E_0 = \int H \alpha_1^2 \alpha_2^2 \gamma_3^2 \delta_4^2 \, d\tau & \\
H_1 = \int H \alpha_1^2 \alpha_2^2 \gamma_3 \delta_3 \gamma_4 \delta_4 \, d\tau & L = \int H \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 \gamma_1 \gamma_3 \delta_2 \delta_4 \, d\tau \\
K_1 = \int H \alpha_1^2 \alpha_2 \gamma_2 \alpha_3 \gamma_3 \delta_4^2 \, d\tau & M = \int H \alpha_1^2 \alpha_2 \alpha_3 \gamma_2 \delta_3 \gamma_4 \delta_4 \, d\tau \\
K_2 = \int H \alpha_1^2 \alpha_2 \delta_2 \alpha_3 \delta_3 \gamma_4^2 \, d\tau &
\end{array}\right\} \quad (24)$$

* Abgeschlossene Schale ist hier jedes Paar identischer Zellen, nicht etwa entarteter Zellen. Man beachte, daß unser Satz nicht mit dem spektroskopischen Wechselsatz in Widerspruch steht, wo die Elemente der dritten Reihe, die sich nur um zwei Elektronen der L_{11}-Schale von den Alkalien unterscheiden, noch ein Quartettsystem neben dem Dublettsystem haben. Indessen gehört das Quartett zu anderen ungestörten Besetzungen als das den Alkalien entsprechende Dublett.

** Vgl. Schrödingers Tauchbahnentheorie. ZS. f. Phys. 4, 347, 1921; E. Fues, ZS. f. Phys. 11, 376, 1922.

E_0 ist die naive Coulombsche Wechselwirkung der Schrödingerschen Ladungen; H_1, K_2, K_3 entsprechen den einfachen Transpositionen der Klasse (12):



während L, M den höheren Permutationsklassen (12)(34) und (123) entsprechen. Die Matrizenelemente (24) entstehen aus den 24 Matrizenelementen des allgemeinen 4-Körperproblems auf folgende Weise, wenn man gleich die Summe aller Elemente der gleichen Klasse bildet [vgl. (11)]:

$$\left.\begin{array}{ll} H_E & \longrightarrow E_0 \\ H_{(1\,2)} & \longrightarrow E_0 + H_1 + 2(K_1 + K_2) \\ H_{(1\,2)(3\,4)} & \longrightarrow H_1 + 2L \\ H_{(1\,2\,3)} & \longrightarrow 4M + 2(K_1 + K_2) \\ H_{(1\,2\,3\,4)} & \longrightarrow 4M + 2L \end{array}\right\} \qquad (25)$$

Aus den Charakteren (13) und (14) folgen somit die Störungsenergien E^1, E^2.

$$\Gamma_1 = [\langle 1\,2\rangle \langle 3\,4\rangle] \qquad\qquad \Gamma_2 = \langle 1\,2\,3\rangle, 4$$

$$E^1 = E_0 + H_1 - (K_1 + K_2) + 2(L - M), \quad E^2 - H_1 - (K_1 + K_2) + 2M. \qquad (26)$$

2. Sind alle Zellen α, γ, δ orthogonal*, so sind nur diejenigen Matrizenelemente von Null verschieden, die den einfachen Transpositionen der Klasse (12) entsprechen, weil die Störungsenergie nur Glieder $\frac{e^2}{r_{ik}}$, höchstens also die Koordinaten zweier Elektronen enthält**. Es verschwinden L und M. Da ganz allgemein in der Störungsenergie nur einfache Transpositionsaustausche vorkommen, so wird das Bild der verschiedenen Termsysteme mit ihren Austauschfrequenzen sehr vereinfacht. Immerhin aber ist zu beachten, daß man deshalb trotzdem auch die höheren Charaktere χ berechnen muß, weil sie, wie (25) lehrt, in Matrizenelemente einfacher Transpositionen übergehen.

Von (26) bleibt noch

$$\left.\begin{array}{l} E^1 = E_0 + H_1 - (K_1 + K_2) \\ E^2 = E_0 - H_1 - (K_1 + K_2) \end{array}\right\} \qquad (27)$$

* In vielen Fällen werden sie es nur angenähert sein (vgl. l. c.). Immerhin werden auch dann L und M klein gegen die übrigen Matrizenelemente sein.

** Vgl. E. Schrödinger, Rapport au cinquième conseil Solvay 1927 (im Erscheinen).

Faßt man die Doppelzelle $\alpha\alpha$ als das störende System B auf, so sind die Glieder $-(K_1 + K_2)$ die Störungsglieder. Sie treten in beiden Systemen Γ_1 und Γ_2 mit einerlei — negativen — Vorzeichen auf. Denken wir uns unter $\alpha\alpha\gamma$ ein Li-Atom*, unter δ ein H-Atom, so hat man ohne die Störung der Li-K-Schale

$$E^1 = E_0 + H_1$$
$$E^2 = E_0 - H_1,$$

was offenbar genau den Formeln (10) l. c. entspricht. E^1 würde eine homöopolare Verbindung LiH, E^2 elastische Reflexion bedeuten. Wie man sieht, wirkt die Austauschmöglichkeit des H-Elektrons mit der Li-K-Schale stets mit der Energie $-K_2$. Aus der Erfahrung bei $H - H$ ist zu vermuten, daß das Vorzeichen eines solchen Matrizenelements negativ ist, $-K_2$ also positiv.

Eine Dissoziationsenergie von LiH

$$-E^1 = -E_0 - H_1 \,(+ K_2)$$

wird dadurch verkleinert. Ich möchte vermuten daß hierin mit ein Grund für die Tatsache liegt, daß Moleküle LiH, Li_2, Na_2 ... usw. eine so viel kleinere Dissoziationsenergie als H_2 haben.

Allgemein lehrt (22′), daß jede Teilfunktion je eine Zelle φ in jeder antisymmetrischen Klammer enthält. Auf diese Weise ist φ mit sämtlichen anderen Zellen $\alpha \ldots \delta$, $\varepsilon \ldots \eta$ antisymmetrisch verbunden. Wenn (22′) vollständig entartet war, folgt daraus, daß alle Matrizenelemente $(\alpha\varphi) \ldots (\eta\varphi)$ mit negativem Zeichen auftreten, wie es auch das Beispiel lehrt.

Herrn Prof. Schrödinger möchte ich für sein freundliches Interesse, mit dem er stets meine Arbeiten begleitet hat, herzlichst danken, dem International Education Board für die Möglichkeit bei ihm zu arbeiten.

Zürich, Physikalisches Institut. Oktober 1927.

* $-K_1$ gehört offenbar zur Eigenenergie des Li-Atoms, wir lassen es füglich in Zukunft weg.

Über anomale Dispersion in Alkalihalogenidphosphoren.

Von **M. A. Bredig** in Göttingen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1927.)

Die Arbeit zeigt, daß die von Pohl und Rupp beschriebenen Alkalihalogenidphosphore optisch so vollkommene Kristalle bilden, daß man mit anomaler Dispersion in ihren scharfen Absorptionsstreifen die Zahl der beteiligten Elektronen ermitteln kann.

§ 1. Aufgabe. Die Alkalihalogenidphosphore, die sich neuerdings in Form großer, klarer einheitlicher Kristalle herstellen lassen, haben die zur Phosphoreszenzerregung führende Lichtabsorption der direkten optischen Messung zugänglich gemacht. Dabei sind, wie Pohl und Rupp* kürzlich ausgeführt haben, zunächst zwei Typen der Lichtabsorption in den Alkalihalogenidphosphoren auseinanderzuhalten:

I. „Eine Fremdfärbung erster Art." Sie rührt von Alkalimetall in außerordentlich feiner Verteilung, wahrscheinlich von Alkaliatomen, her. Man kann sie in gleicher Weise durch große Lichtquanten, durch schnelle Elektronen und durch Erhitzung der Kristalle in Alkalidampf herstellen. Ihr Absorptionsspektrum und seine Änderung durch die Erregung sind insbesondere durch Gyulai ** und durch Flechsig *** untersucht worden.

II. „Eine Fremdfärbung zweiter Art." Sie entsteht beim Zusatz fremder Atome, die dem Schmelzfluß der Alkalihalogenide in geringer Konzentration beigefügt werden. Besonders günstige Beispiele beschreiben die Dissertationen von Hilsch **** und Smakula †.

In beiden Fällen ist es bisher eine offene Frage, wie viele Atome an dem Zustandekommen der Absorption beteiligt sind. Im ersten Falle fehlt es selbst an Schätzungen, im zweiten Falle gibt die Konzentration der Fremdatome im Schmelzfluß lediglich einen oberen Grenzwert. Eine Mikroanalyse verspricht nur einen bedingten Erfolg, da die gitterfremden Atome in sehr verschiedener Weise in das Gitter bzw. dessen Fehlstellen eingebaut sein können, und sich durchaus nicht alle am Spektrum der Phosphoreszenzerregung zu beteiligen brauchen. Man hat hier also zunächst bei den Alkalihalogenidphosphoren die gleiche Schwierigkeit, wie bei den meisterforschten Phosphoren, den Sulfid- und Oxydphosphoren,

* R. Pohl und E. Rupp, Ann. d. Phys. (4) **81**, 1161, 1926.
** Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **33**, 251, 1925.
*** W. Flechsig, ebenda **36**, 605, 1926.
**** R. Hilsch, ebenda **44**, 860, 1927.
† Alexander Smakula, ebenda **45**, 1, 1927.

die man als mikrokristalline oder gesinterte Pulver untersuchen muß *. Doch öffnet die Herstellungsmöglichkeit großer, klarer Kristalle einen Weg, diese Schwierigkeit bei den Alkalihalogenidphosphoren zu umgehen: Man kann an den Absorptionsbanden der Alkalihalogenidphosphore eine anomale Dispersion beobachten und dann aus ihrer Größe und der Größe des zugehörigen Absorptionskoeffizienten die Zahl der Dispersionselektronen berechnen. Diese muß größenordnungsmäßig mit der Zahl der beteiligten Fremdatome übereinstimmen. — Erste Messungen dieser Art bilden den Inhalt der vorliegenden Mitteilung.

§ 2. Die Versuchsanordnung bestand aus einem Interferometer, dessen Streifensystem gekreuzt zum Spalt eines Spektrographen lag. Es war also die bekannte, von Puccianti ** angegebene und u. a. von R. Ladenburg *** viel benutzte Anordnung. Die Fig. 1 gibt eine Skizze mit den wichtigsten Maßen.

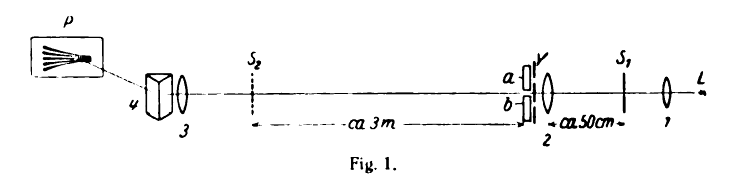


Fig. 1.

L Bogenlampe mit Eisen- oder Kohleelektroden.
S_1 Spalt, etwa 0,2 mm weit und etwa 20 mm lang.
V Youngsches Interferometer. Seine beiden Spalte meist 5 mm lang und 0,3 bis 0,8 mm breit im Abstand von 1 mm voneinander.
a der verfärbte Kristall oder Phosphor, b unverfärbter Vergleichskristall aus gleichem Material. — Näheres in § 3.
S_2 Interferenzstreifensystem auf dem Spalt des Spektrographen.
P Photographische Platte mit einem schematisch eingezeichneten Interferenzstreifensystem. — Alle Linsen aus Quarz. Montierung auf einer Eisenschiene in einem Kellerraum. Expositionszeiten meist nur 10 Minuten.

§ 3. Herstellung der Kristallplatten für das Interferometer. — Ein kistenförmiges Spaltstück aus einem Phosphoreinkristall (etwa 6 × 10 × 15 mm) wurde mit einem angenähert gleich großen Spaltstück des Vergleichskristalles aus reinem KBr in einem Halter aus Messing (Fig. 2) so zusammengespannt, daß keine Verrückungen, auch nicht gegeneinander, möglich waren. Dazu wurden die Stoßflächen der beiden

* Das mag ein Beispiel erläutern. Lenard hat 1913 (Heidelberger Akademieberichte, 19. Abhandlung) zu zeigen gesucht, daß in einem Ca-S-Bi-Phosphor von jedem seiner vierwertigen Wismutatome ein Lichtquantum aufgespeichert wird. Bei der Berechnung dieser Zahlen führt Lenard aus, daß auf dem Wege vom Grundmaterial mit bekanntem Wismutgehalt bis zum untersuchungsfertigen Phosphorpräparat 88,5 % der ursprünglich zugesetzten Wismutatome ausscheiden.

** Cim. (5) **2**, 257, 1901.

*** Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 858, 1908.



Kristalle zuvor gut eben geschliffen. Alsdann wurde dieses Doppelstück im Kristallhalter mit Hilfe eines Wülfingschen Schleiffußes sorgfältig planparallel (Mikrometer!) geschliffen und mit Diamantine in Alkohol auf Seide poliert. Neben einwandfreier Politur war insbesondere gute Parallelität der planen Oberflächen herzustellen. Anderenfalls wurden die Interferenzstreifen verzerrt, sie schnitten z. B. beim Gangunterschied Null die Spektrallinien nicht mehr senkrecht, weil die beiden Platten als Prismen verschiedener Dispersion wirkten. — Das erforderliche synthetische Kristallmaterial wurde mir von Herrn cand. phys. Schröter hergestellt, die Zusammensetzung war die von Herrn Hilsch erprobte.

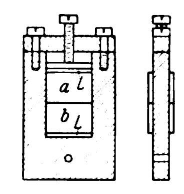


Fig. 2.

§ 4. **Messungen an Pb-haltigen KBr-Phosphoren.** KBr-Phosphore mit Pb-Zusatz haben ihren ersten Absorptionsstreifen oder ihre erste Erregungsbande nach den Beobachtungen von Hilsch in einem bequem zugänglichen Spektralgebiet, nämlich bei 302 mμ. Die Fig. 3 bis 5 zeigen aus einer größeren Reihe drei Spektrogramme, die für Kristalle verschiedener Bleiionen-Konzentration gewonnen sind. Die Photographien sind als Negative reproduziert, und zwar in der Aufsicht, in der der Beschauer in Fig. 1 auf die Platte *P* sieht. Man sieht den charakteristischen Verlauf der Interferenzstreifen im Absorptionsgebiet am besten, wenn man in der Längsrichtung der Interferenzstreifen schräg auf die Bilder blickt. In Fig. 3 und 4 läßt sich der Verlauf der Interferenzstreifen noch sicher durch den Absorptionsstreifen hindurch verfolgen. Um das zu erreichen, war bei der Aufnahme der Fig. 4 der vor dem Vergleichskristall aus reinem KBr befindliche Interferometerspalt auf $^1/_8$ der Länge des Spaltes vor dem Pb-haltigen Phosphorkristall verkürzt. Auf diese Weise traten durch beide Interferometeröffnungen angenähert gleiche Lichtmengen hindurch. Bei dem Kristall der Fig. 5 tritt durch den Phosphor im Absorptionsstreifen praktisch kein Licht mehr hindurch, infolgedessen kommen keine Interferenzstreifen mehr zustande. Wir sehen das Absorptionsgebiet von dem durch den Vergleichskristall hindurchtretenden Licht in der ganzen Höhenausdehnung des Spektrums gleichmäßig geschwärzt.

In Fig. 5 erkennt man mit besonderer Deutlichkeit, daß sich der Einbau der Bleiionen nicht nur im Absorptionsstreifen selbst bemerkbar macht, sondern den Dispersionsverlauf des Phosphors gegenüber dem reinen KBr im ganzen untersuchten Spektralgebiet beeinflußt: Die Interferenzstreifen laufen deutlich von der linken unteren zur rechten oberen

Bildecke. Dabei ist an dem Auftreten dieser Erscheinung zwischen 250 und 300 mμ auch der Einfluß des zweiten, von Hilsch bei 223 mμ aufgefundenen Absorptionsstreifens beteiligt.

Durch besondere Kontrollmessungen wurde natürlich festgestellt, daß die Schrägstellung den angegebenen Grund hatte, und nicht etwa von

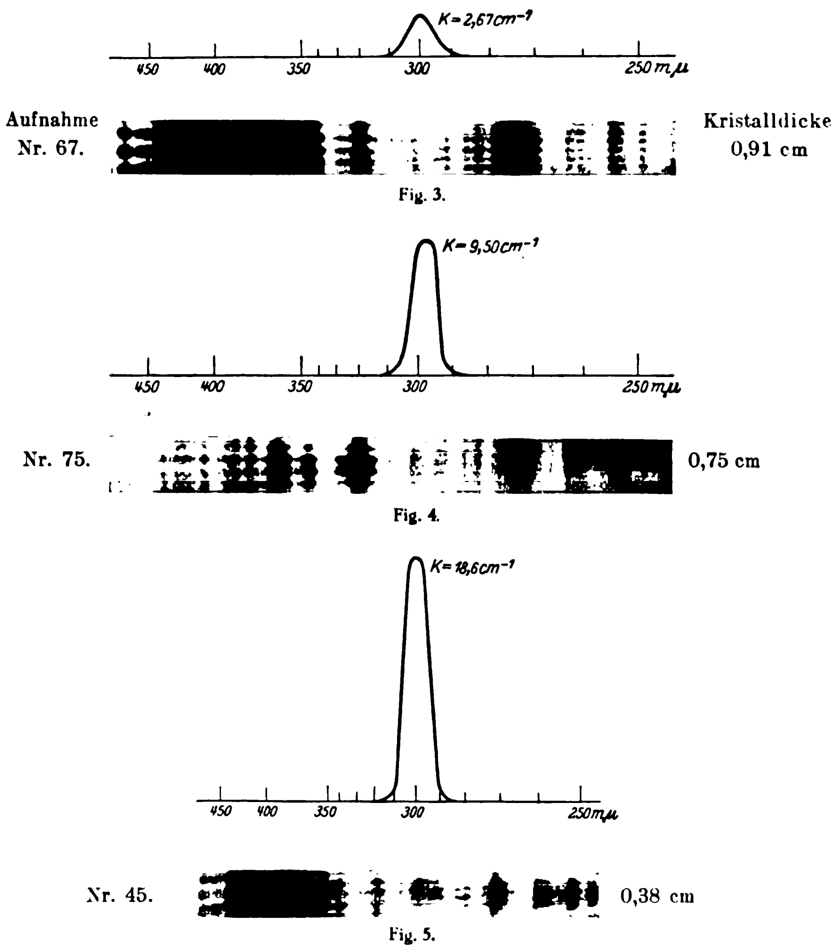


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

K bedeutet die Absorptionskonstante gemäß der Definition $J = J_0 e^{-Kd}$, wo d in cm gemessen ist.

einer mangelnden Planparallelität der Platten herrührte. Die Kontrollmessungen bestanden darin, daß der Kristallhalter in seiner Längsrichtung so weit verschoben wurde, daß sich vor beiden Interferometeröffnungen der gleiche Kristall, also entweder reines oder KBr oder KBr + Pb-Zusatz

befand. In beiden Fällen zeigten die Spektrogramme dann den gleichen symmetrischen Verlauf, wie er bei Abwesenheit jeder Kristallplatte auftritt, und wie er auf der Platte P in Fig. 1 skizziert ist.

Die zur quantitativen Auswertung der Spektrogramme erforderlichen Daten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Dabei ist der Brechungsindex des KBr-Grundmaterials für $\lambda_0 = 302\,\mathrm{m\mu}$ mit dem Wert 1,65 den Messungen von Z. Gyulai* entnommen.

Die angegebenen Halbwertsbreiten sind Messungen der Absorptionskurven entnommen, die Herr Hilsch mir freundlicherweise für meine Messungen ausgeführt hat.

Die angegebene Änderung des Brechungsindex bezieht sich auf diejenigen Wellenlängen, die links und rechts vom Absorptionsmaximum um die halbe Halbwertsbreite der Bande entfernt liegen. Die Streifenverschiebungen z sind also bei den Wellenlängen 296 und 308 mμ abgelesen worden. Dabei ist von einer feineren Ausmessung abgesehen, da die Ablesungen dreier Beobachter innerhalb weniger Zehntel Streifenbreiten die gleichen Werte ergaben.

Tabelle 1.

	d = Kristalldicke cm	z = Streifenverschiebung in Vielfachen der Streifenbreite	Maximale Änderung des Brechungsindex: $dn = \frac{1}{2}\frac{\lambda_0 z}{d}$	Maximale Absorption $k = 2\alpha$ (cm^{-1})	Halbwertsbreite der Absorptionsbande in mμ
Fig. 3. Messung 67, KBr + 0,003 % Pb	0,91	0,22	$0{,}37 \cdot 10^{-5}$	2,67	13
Fig. 4. Messung 75, KBr + 0,008 % Pb	0,75	0,8	$1{,}61 \cdot 10^{-5}$	9,50	13
Fig. 5. Messung 45, KBr + 0,03 % Pb	0,38	1,1	$4{,}42 \cdot 10^{-5}$	18,6	13
Fig. 6. Messung 71, geröntgtes NaCl . .	1,31	0,4	$0{,}72 \cdot 10^{-5}$	2,0	100

Aus den Zahlen dieser Tabelle lassen sich nun unter Zugrundlegung der verschiedenen Dispersionsformeln Werte für die Anzahl der beteiligten Elektronen berechnen. Ich habe mich dabei zunächst nur auf die von Voigt angegebene Formel beschränkt, welche lautet:

$$N_D = \frac{n_0 \nu_0 \mu m}{dn \cdot \pi \cdot e^2}\left[dn^2 + \frac{\alpha^2 \lambda_0^2}{16\pi^2}\right]. \tag{1}$$

λ_0 = Wellenlänge des Absorptionsmaximums,
ν_0 = Frequenz des Absorptionsmaximums,
n_0 = normaler Brechungsindex bei λ_0,

* Z. Gyulai, ZS. f. Phys. 46, 80, 1927.

$$dn = \frac{1}{2} \frac{\lambda_0 z}{d} = \text{maximale Änderung des Brechungsindex} = (n_0 - n_{max.}),$$

m = Masse des Elektrons,

e = Ladung des Elektrons (elst. Einh.),

$\alpha = \frac{k}{2}$ = halber maximaler Absorptionskoeffizient,

$\mu = (\nu_0 - \nu)$ = halbe Halbwertsbreite.

Für den bleihaltigen Phosphor hat man außer den in der Tabelle 1 genannten Zahlen in die Gleichung (1) folgende Zahlenwerte einzusetzen:

$$\lambda_0 = 302 \,.\, 10^{-7}\,\text{cm},$$
$$\nu_0 = 10^{15}\,\text{sec}^{-1},$$
$$\mu = 21.10^{13},$$
$$n_0 = 1{,}65.$$

Dann erhält man die in Tabelle 2 eingetragenen Werte für die Zahl N_D der Dispersionselektronen im Phosphor.

Tabelle 2.

	Konzentration des Bleies im Schmelzfluß	Zahl N_S der Pb-Ionen in 1 ccm Schmelzfluß	Berechnete Zahl N_D der Dispersionselektr. in 1 cm	$\frac{N_D}{N_S}$
Fig. 3. Messung 67 .	0,003 %	$1{,}7 \,.\, 10^{17}$	$2{,}9 \,.\, 10^{14}$	$1{,}6 \,.\, 10^{-3}$
Fig. 4. Messung 75 .	0,008 %	$4{,}5 \,.\, 10^{17}$	$10{,}7 \,.\, 10^{14}$	$2{,}3 \,.\, 10^{-3}$
Fig. 5. Messung 45 .	0,030 %	$17{,}0 \,.\, 10^{17}$	$23{,}6 \,.\, 10^{14}$	$1{,}4 \,.\, 10^{-3}$

Alle drei Messungen ergeben übereinstimmend, daß die Anzahl N_D der im Gitter wirksamen Pb-Ionen rund 600 mal kleiner ist als die Zahl der Ionen im Schmelzfluß war.

Dies Ergebnis kam nach den chemischen, schon von Hilsch erwähnten Befunden nicht überraschend. Es bestätigt die in der Dissertation von Hilsch und von Smakula benutzte Auffassung, daß es sich bei den Trägern der scharfen Absorptionsbanden um vereinzelte Tl- bzw. Pb-Ionen handelt, die beim Vorrücken des Kristallisationsprozesses nicht schnell genug beiseite geschoben werden und so hier und da als ein mehr oder minder schlecht passender Baustein statt des Alkalikations in das Gitter eingebaut werden.

§ 5. Messungen an natürlichem Steinsalz, das durch Röntgenlicht eine Färbung „erster Art" erhalten hat. Das Bild wird durch eine Empfindlichkeitslücke der Platte bei 500 mμ etwas gestört; bei Längssicht sieht man aber gut die Abweichung, die unter-

halb der Figur schematisch dargestellt ist. Auch hier ist zur leichteren Orientierung der Absorptionsstreifen darüber gezeichnet. Herr Flechsig hatte die Freundlichkeit, mir den Verlauf der Absorption zu bestimmen. Die zur quantitativen Auswertung erforderlichen Daten sind in der Tabelle 1 als letzte Zeile angefügt. Außerdem wurden folgende Daten verwendet:

$$\lambda_0 = 470 \,.\, 10^{-7} \text{ cm},$$
$$\nu_0 = 6{,}5 \,.\, 10^{14} \text{ sec}^{-1},$$
$$n_0 = 1{,}56,$$
$$\mu = 6{,}1 \,.\, 10^{13}.$$

Fig. 6.
Gelbes Steinsalz. 1,31 cm dick. Aufnahme 71.

Mit ihnen erhält man aus Gleichung (1) für die Zahl N_D der Dispersionselektronen den Wert $N_D = 7{,}1 \,.\, 10^{14}$, also eine Zahl gleicher Größenordnung, wie sie oben für die Phosphore mit Fremdfärbung „zweiter Art" berechnet wurden.

Die Messungen werden im hiesigen Institut fortgeführt werden, und zwar mit gleichzeitigen Beobachtungen des Phosphoreszenzvorganges und der Lichtsummen. Leider war mein Aufenthalt in Göttingen durch äußere Umstände von vornherein auf die Dauer weniger Monate beschränkt, so daß ich mich damit begnügen mußte, eine geeignete Methode zu erproben. Herrn Prof. Pohl möchte ich auch hier für Anregung zu der Arbeit und sehr freundliche Unterstützung bei der Ausführung meinen besten Dank sagen. Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich zu großem Danke verpflichtet.

Göttingen, Erstes Physik. Institut der Universität, August 1927.

Die Dispersion einiger Alkalihalogenide im Ultravioletten.

Von **Z. Gyulai,** z. Z. in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. September 1927.)

Für Untersuchungen über lichtelektrische Leitung und Phosphoreszenz wird die ultraviolette Dispersion von KBr, KJ, NaBr, RbCl und LiF gemessen.

§ 1. Aufgabe. Die Alkalihalogenide haben sich für die Untersuchung der lichtelektrischen Leitfähigkeit und der Phosphoreszenz als sehr geeignet erwiesen, weil sie sich synthetisch in Form großer einheitlicher Kristalle herstellen lassen und optisch besonders einfache Verhältnisse liefern. Im Rahmen dieser Untersuchungen, an den ich mich selbst mit einigen Arbeiten* beteiligt habe, braucht man neuerdings die Dispersion im Ultravioletten. Diese ist bisher nur für KCl (Sylvin) und NaCl (Steinsalz) nach den Martensschen Präzisionsmessungen** bekannt. Bei dieser Sachlage habe ich, einem Vorschlage Prof. Pohls folgend, die wenigen Wochen meines diesjährigen Ferienaufenthaltes in Göttingen benutzt, um die ultraviolette Dispersion für RbCl, NaBr, KBr, KJ und LiF zu bestimmen. Ich berichte im folgenden kurz über die Ergebnisse.

§ 2. Die Versuchsanordnung ist mit ihren wichtigsten Maßen in Fig. 1 skizziert:

L Lichtquelle, Hg-Lampe oder Funkenstrecke ($C = 3 . 10^{-8}$ Farad, Resonanztransformator für 50 Perioden, etwa 1 kW).

1 Quarzlinse, $f = 20$ cm.

2, 3 Flußspatlinsen, $f = 30$, Durchmesser $= 7$ mm.

S Spektrometer von Fuess, Meßgenauigkeit 10″.

II Prismentisch (siehe Text).

O Fadenkreuz und fluoreszierendes Okular (Uranylfluorid-fluorammonium mit Syndetikon auf Glas geklebt).

Es wurde in bekannter Weise der Winkel der Minimalablenkung bestimmt; die Beobachtung erfolgte subjektiv mittels eines Fadenkreuzes und eines fluoreszierenden Okulars.

---

* Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **31**, 296; **32**, 103; **33**, 251, 1925; **35**, 411; **37**, 889; **39**, 636, 1926.

** F. F. Martens, Ann. d. Phys. (4) **6**, 603, 1901; **8**, 459, 1902.



Der weitaus wichtigste Teil war die Herstellung der Prismen aus den Alkalihalogeniden und die Bestimmung ihres brechenden Winkels. Das Ausgangsmaterial waren große Einkristalle, die ich aus dem Schmelzfluß nach dem von Herrn Kyropoulos* im hiesigen Institut ausgearbeiteten Verfahren hergestellt habe. Das Schmelzgut hatte die Reinheitsgrade, die von Hilsch** und von Smakula*** vor einiger Zeit mitgeteilt worden sind.

Die Prismen habe ich zunächst mittels einer rotierenden Diamantsäge (Petroleumspülung)**** zurechtgeschnitten und dann mit Korund auf Mattglas eben geschliffen und schließlich mit Diamantine in Alkohol auf Köper poliert. Die Schleif- und Polierplatten waren dabei elektrisch geheizt. Beim Schleifen und Polieren wurden die Prismen zwischen zwei Steinsalzbacken gehalten, die mitgeschliffen und poliert wurden. Durch diesen bekannten Kunstgriff sollte die unvermeidliche Wölbung der Prismenflächen bei der Bearbeitung vermindert werden.

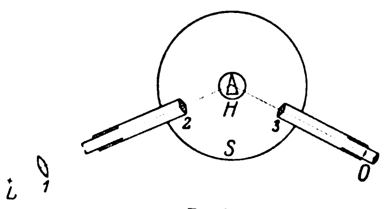


Fig. 1.

Die Maße der fertigen Prismen sind bei der jeweiligen Meßreihe angegeben. Der Prismentisch H war elektrisch geheizt und hatte eine Temperatur von 48 bzw. 66°, wodurch die Prismen sich viele Tage lang in völlig einwandfreiem Zustand hielten.

Die Bestimmung des brechenden Winkels geschah im allgemeinen durch Reflexion; zur Kontrolle habe ich in einzelnen Fällen mit Gaußschem Okular gemessen. Trotz der oben erwähnten Schleifbacken verblieben schwache Wölbungen der Prismenflächen. Daher wurden die brechenden Winkel möglichst an der Stelle gemessen, durch die nachher das abgelenkte Licht hindurchtrat. Die bei den Messungen mitgeteilten Winkel dürften auf $\pm$ 1,5 Bogenminuten richtig sein.

§ 3. **Prüfung der Anordnung.** Zur Prüfung meiner Anordnung habe ich zunächst synthetisches KCl untersucht. Tabelle 1 gibt die Messung. In der Spalte 5 habe ich zum Vergleich die Zahlen von Martens aufgeführt, die er an natürlichen Sylvinprismen für 18° C bestimmt hat. Die Messungen zeigen eine systematisch zu langen Wellen

* S. Kyropoulos, ZS. f. anorg. u. allgem. Chem. **154**, 308, 1926.
** Rudolf Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 421, 1927, Fig. 4, 12 u. 13.
*** Alexander Smakula, ZS. f. Phys. **45**, 1, 1927, Fig. 2 und 5.
**** Aus Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft beschafft.

ansteigende Abweichung, die bei 600 mμ etwa 1,1 Einheiten der dritten Dezimale erreicht. Es konnte von vornherein kaum zweifelhaft sein, daß diese Abweichungen auf Unterschiede der Beobachtungstemperaturen zurückzuführen seien. Leider ist der Temperaturkoeffizient beim KCl im Ultravioletten nicht bekannt.

Tabelle 1 KCl.

Synthetischer Kristall, eigene Messungen				Natürlicher Sylvin nach F. F. Martens	
Prismenhöhe			18 mm	13 mm	
Prismenkantenlänge			28 mm	19 mm	
Brechender Winkel			62° 9′	38° 53′ 17″	
Beobachtungstemperatur			48° C	18° C	
1	2	3	4	5	6
λ mμ	n beobachtet	Temperatur-korrektion	n_1 für 18° korrigiert	n_2	Differenz $n_1 - n_2$
615	1,4875	+ 0,001 08	1,4886	1,4890	— 0,0004
577	1,4899	0,001 08	1,4910	1,4910	0,0000
546	1,4919	0,001 06	1,4930	1,4931 *	— 0,0001
492	1,4967	0,001 03	1,4977	1,4977	0,0000
436	1,5036	0,001 00	1,5046	1,5046	0,0000
405	1,5089	0,000 98	1,5099	1,5098	+ 0,0001
365	1,5181	0,000 95	1,5191	1,5193	— 0,0002
334	1,5286	0,000 90	1,5295	1,5296	— 0,0001
313	1,5380	0,000 85	1,5389	1,5381	+ 0,0008
296	1,5471	0,000 81	1,5479	1,5484	— 0,0005
280	1,5587	0,000 75	1,5595	1,5596	— 0,0001
275	1,5634	0,000 72	1,5641	1,5645	— 0,0004
265	1,5721	0,000 66	1,5728	1,5729	— 0,0001
257	1,5809	0,000 59	1,5815	1,5812 *	+ 0,0003
253,7	1,5851	0,000 55	1,5857	1,5855	+ 0,0002
231,2	1,6203	0,000 23	1,6205	1,6204	+ 0,0001
226,5	1,6303	+ 0,000 12	1,6304	1,6303	+ 0,0001
219,4	1,6474	— 0,000 08	1,6473	1,6474 *	— 0,0001
214,4	1,6620	— 0,000 24	1,6618	1,6618 *	0,0000
210,0	1,6767	— 0,000 45	1,6762	1,6764	— 0,0002
206,3	1,6909	— 0,000 66	1,6902	1,6905	— 0,0003
202,6	1,7077	— 0,000 87	1,7068	1,7065	+ 0,0003

Hingegen ist die Änderung des Brechungsindex mit der Temperatur für NaCl von Micheli** in weitem Wellenlängenbereich bestimmt worden. Man findet seine Zahlen für Steinsalz in Fig. 2 graphisch dargestellt. Für KCl ist der Temperaturkoeffizient des Brechungsindex von Pulfrich*** zwischen 432 und 656 mμ bestimmt worden. Pulfrichs Zahlen für

* Direkt von Martens gemessen, die übrigen nach der von Martens angegebenen Interpolationsformel berechnet.

** F. J. Micheli, Ann. d. Phys. (4) 7, 772, 1904.

*** C. Pulfrich, Wied. Ann. 45, 639, 1892.

KCl stimmen so weitgehend mit Michelis Zahlen für NaCl überein, daß sie im Maßstab der Fig. 2 zusammenfallen. Nimmt man an, daß diese Übereinstimmung auch für das Ultraviolett einigermaßen erhalten bleibt, so kann man meine Beobachtungen der Spalte 2 auf die von Martens

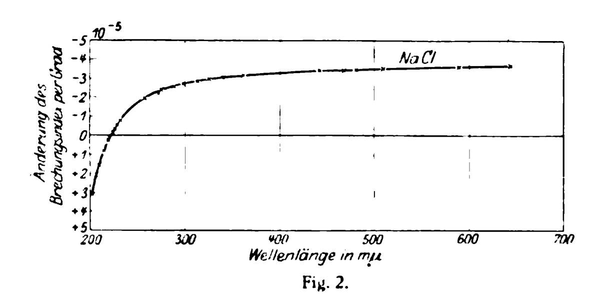


Fig. 2.

benutzte Beobachtungstemperatur umrechnen. Das ist in Spalte 4 geschehen. In der Fig. 4 sind meine korrigierten Werte mit Kreuzen, die Martensschen mit Kreisen eingetragen.

Man sieht, daß die Abweichungen, von einem offenbaren Meßfehler bei 313 mμ abgesehen, nur wenige Einheiten der vierten Dezimale ausmachen. Die auf diese Weise gewährleistete Genauigkeit der von mir gemessenen Brechungsindizes geht erheblich weiter, als für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung (Phosphoreszenz und lichtelektrische Leitung) erforderlich war. Ich habe infolgedessen davon abgesehen, die Temperaturkoeffizienten des KCl in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge zu bestimmen und mich mit der erwähnten Kontrolle begnügt.

§ 4. Die Meßergebnisse an den bisher im Ultraviolett* noch nicht untersuchten Alkalihalogeniden sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die benutzten Prismengrößen sind angegeben. Beim KBr ging der Ablenkungswinkel für die Wellenlänge 206 mμ über 90° hinaus. Infolgedessen habe ich noch ein zweites spitzeres Prisma mit rund 30° brechendem Winkel hergestellt.

Bei KBr, KJ und NaBr wurde den Messungen im Gebiete kurzer Wellen durch die Eigenabsorption der Kristallgitter eine Grenze gesetzt. Für die kürzeste im KBr gemessene Wellenlänge 206 mμ betrug die Absorptionskonstante nach Hilsch 0,7 mm^{-1}. Für KJ waren die entsprechenden Zahlen nach Smakulas Dissertation 254 mμ und 0,4 mm^{-1}. Beim NaBr habe ich versucht, die Wellenlänge 206 mμ trotz einer Absorptionskonstanten von 1 mm^{-1} noch zu messen. Das Bild der

* Brechungsindizes für das sichtbare Spektrum finden sich bei K. Spangenberg, ZS. f. Krist. **57**, 494, 1923.

Tabelle 2.

K Br		Na Br		K J		Rb Cl		Li F	
Prismenhöhe									
16 mm		15 mm		12 mm		11 mm		15 mm	
Kleinste Prismenkantenlänge									
16 mm		24 mm		15 mm		10 mm		12 mm	
Brechender Winkel									
Nr. 1: 59° 10′ 40″ Nr. 2: 30° 19′ 35″		37° 14′		35° 48′ 37″		59° 41′ 40″		39° 48′ 30″	
Beobachtungstemperatur									
48°		66°		66°		48°		20°	
λ	n	λ	n	λ	n	λ	n	λ	n
615	1,5559	615	1,6382	615	1,6595	577	1,4929	577	1,3919
579	1,5591	577	1,6424	579	1,6656	546	1,4951	546	1,3929
576	1,5593	546	1,6462	576	1,6659	492	1,4999	436	1,3967
546	1,5625	492	1,6547	546	1,6711	436	1,5069	405	1,3983
492	1,5696	436	1,6673	492	1,6832	405	1,5123	365	1,4013
436	1,5802	405	1,6775	436	1,7018	365	1,5216	334	1,4039
405	1,5885	365	1,6950	405	1,7169	334	1,5322	313	1,4070
361	1,6052	334	1,7146	365	1,7434	313	1,5419	275	1,4128
347	1,6124	313	1,7334	334	1,7754	302	1,5478	257	1,4162
340	1,6160	302	1,7452	313	1,8070	296	1,5512	231,2	1,4244
275	1,6775	296	1,7515	302	1,8269	289	1,5562	226,5	1,4268
257	1,7102	289	1,7611	296	1,8393	275	1,5677	219,4	1,4300
254	1,7181	265	1,8033	289	1,8575	265	1,5771	214,4	1,4319
248	1,7317	254	1,8323	280	1,8847	254	1,5905	210,0	1,4346
231.2	1,7897	231,2	1,9176	265	1,9452	231,2	1,6278	206,3	1,4367
226,5	1,8122	226,5	1,9456	254	2,0169	226,5	1,6387	202,6	1,4390
219.4	1.8541	219,4	1,9971			219,4	1,6574	199,0	1,4413
214.4	1,8934	214,4	2,0450			214,4	1,6734	193,5	1,4450
210,0	1,9374	210,0	2,1006			210,0	1,6898		
206,3	1,9860	206,3	(2,1226)			206,3	1,7058		
						202,6	1,7244		
						199,0	1,7452		
						193,5	1,7859		

Meßgenauigkeit: eine Einheit der dritten Dezimale.

fluoreszierenden Spektrallinie war jedoch so schwach, daß ich den gemessenen Brechungsindex als weniger sicher eingeklammert habe.

Diesem Eintritt in das Absorptionsgebiet des Kristallgitters entspricht bei den drei genannten Kristallen die Höhe der dort beobachteten Brechungsindizes. Sie erreichen beim K Br fast den Wert 2 und gehen beim NaBr und K J sogar darüber hinaus. Prof. Pohl läßt jetzt untersuchen, ob im Gebiet dieser hohen Brechungsindizes auch die reinen Alkalihalogenidkristalle lichtelektrische Leitung zeigen, gleichzeitig verknüpft mit der bekannten photochemischen Verfärbung, die dann mög-

lichenfalls das Zustandekommen des lichtelektrischen Sekundärstromes erklären ließe.

Das benutzte LiF-Prisma war zwar äußerlich optisch einwandfrei, seiner Absorption nach aber nicht ganz so rein wie die Prismen aus KCl und RbCl. Herr Smakula hat mir freundlicherweise an einer 1,4 mm dicken Platte aus dem gleichen LiF-Kristall die Absorptionskurve lichtelektrisch ausgemessen. Ihre graphische Wiedergabe in Fig. 3 zeigt, daß die Fremdbeimengungen, im wesentlichen wohl Schwermetallspuren, bei 186 mμ noch eine Absorptionskonstante von 0,35 mm^{-1} hervorrufen. Das ist etwa das Dreifache dessen, was die Verunreinigungen des RbCl und KCl* ausmachen. Doch kann diese Fremdabsorption die im LiF gemessenen Brechungsindizes nicht merklich verfälschen. Hat doch Herr Bredig** kürzlich gezeigt, daß der Brechungsindex der Alkalihalogenide nur um eine Einheit der fünften Dezimale geändert wird, wenn die von einem spurenweis vorhandenen Fremdmetall herrührende Absorptionskonstante etwa den Wert von $^1/_2 mm^{-1}$ erreicht.

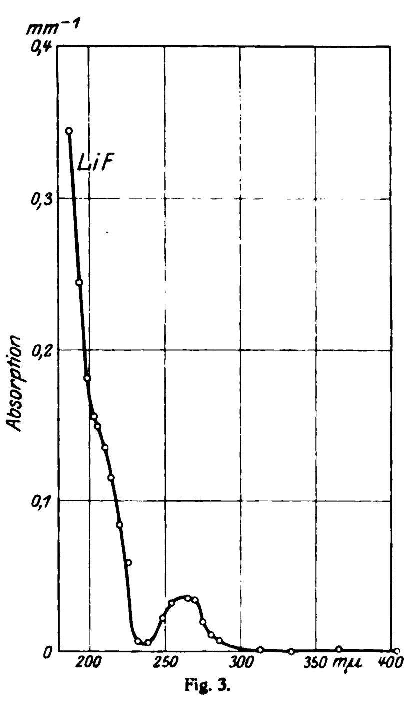


Fig. 3.
Die Ordinate gibt die Absorptionskonstante K gemäß der Definition $J = J_0 e^{-Kd}$, wo die Kristalldicke d in mm gemessen ist***.

Der besseren Übersicht halber habe ich dann in Fig. 4 die Messungen graphisch zusammengestellt. Im Interesse der Vollständigkeit sind außerdem die von Martens beobachteten Dispersionskurven des Steinsalzes und des Flußspats eingetragen.

Beim LiF fällt vor allem die schwache Dispersion in die Augen. Linsen aus LiF sind daher nicht minder frei von chromatischen Fehlern

* R. Hilsch, l. c. Fig. 4 und 12.

** M. A. Bredig, ZS. f. Phys. **46**, 73, 1927.

*** Die Größe K ist oft in früheren Arbeiten des Instituts, vom üblichen Gebrauch abweichend, nicht Absorptionskonstante, sondern Absorptionskoeffizient genannt worden.

als die bisher benutzten aus Flußspat. Nimmt man die sehr geringe Wasserlöslichkeit des LiF hinzu, so erkennt man die praktische Wichtigkeit, Linsen und Prismen aus LiF herzustellen. Der erforderliche Rein-

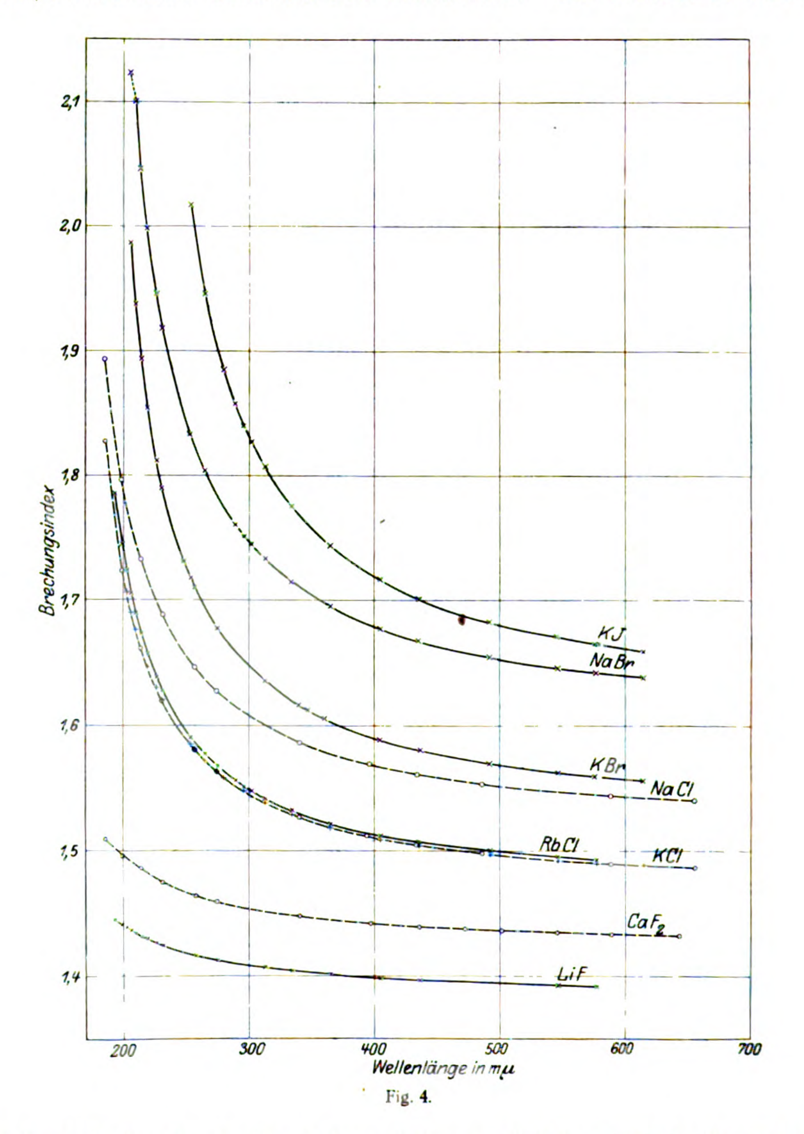


Fig. 4.

heitsgrad, der den in Fig. 3 dargestellten natürlich erheblich übertreffen muß, scheint nach langen Vorversuchen im hiesigen Institut nun endlich erreicht zu sein.

Weiterhin zeigt der Anblick der Fig. 4 mit großer Deutlichkeit, wie die Dispersionskurven der drei Chloride im Ultravioletten zusammenrücken, und zwar höchstwahrscheinlich gegen eine Wellenlänge von etwa 160 mμ, bei der das negative Chlorion im Gitterverbande eine Energiestufe besitzen muß.

Bei langen Wellen sieht man, wie sich die Dispersionskurven der drei Chloride praktisch nur um additive Beträge unterscheiden. Es sind, wenn man von dem schwachen Einfluß der ultraroten Reststrahlgebiete absieht, die Beiträge weiterer tiefer im Schumanngebiet gelegener ultravioletter Absorptionsbanden, die man den positiven Kationen im Gitterverbande zuordnen muß.

Die Konvergenz der Dispersionskurven gegen die erste ultraviolette Eigenfrequenz tritt bei den Bromiden nicht minder deutlich als bei den Chloriden hervor. Leider erlaubte es meine Zeit nicht, noch ein weiteres Alkalijodid zu untersuchen, dessen Dispersionskurve gegen die des KJ konvergieren müßte. — Ich habe mit Absicht davon abgesehen, meine Dispersionsmessungen mit einer Dispersionsformel darzustellen, die zwei oder drei ultraviolette Eigenfrequenzen enthält, da neuerdings Aussicht besteht, diese Frequenzen direkt zu messen.

Herrn Prof. Pohl spreche ich für die nochmalige freundliche Aufnahme wie auch für die Anregung und Unterstützung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aus.

Göttingen, Erstes Physik. Institut d. Universität, 10. Sept. 1927.

Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Kristallen.

Von **N. Ussataja †** und **B. Hochberg.**

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. September 1927.)

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Kristalle ($NaNO_3$, CaF_2, $NaCl$ und Glimmer) ist untersucht worden. Für die drei ersten Kristalle ist die Vergrößerung der Leitfähigkeit ungefähr dieselbe, und nur für Glimmer, in welchem Falle der Reststrom gemessen wurde, wächst die Leitfähigkeit viel langsamer.

Die elektrische Leitfähigkeit von Kristallen (Quarz, Kalkspat, Ammoniumalaun, Kupfersulfat u. a.) wächst, wie z. B. A. Joffé* zeigte, mit der Temperatur sehr stark an; diese Temperaturabhängigkeit kann in einem großen Temperaturbereich durch die Formel

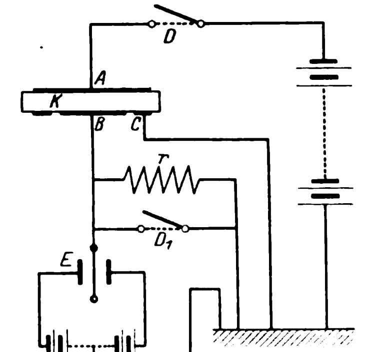


Fig. 1.

$$\lg \sigma = \frac{A}{T} + B \qquad (1)$$

dargestellt werden, wo σ die Leitfähigkeit, T die absolute Temperatur, A, B Konstanten bedeuten.

Für alle von A. Joffé untersuchten Kristalle (vgl. oben) ergeben sich die A als nahezu gleich. Da der Koeffizient A dem Sinne nach, wenn die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit auf die erhöhte Dissoziation zurückzuführen ist, die Dissoziationswärme bestimmt, die eine Funktion der Gitterkonstante sein soll, so hatte man eine Konstanz A für so verschiedene Kristalle nicht erwartet.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist eine genauere Untersuchung des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit einiger noch nicht erforschter Kristalle; die Anwendbarkeit der Formel (1) und die Konstanz von A wurden dabei experimentell geprüft.

Untersucht wurden $NaNO_3$, $NaCl$, CaF_2 und Glimmer.

Meßmethoden. Es wurde folgende Meßschaltung (Fig. 1) angewandt. Der Kristall K wurde zwischen den Elektroden A und B eingeklemmt, wobei an die Elektrode A die Spannungsquelle (Akkumulatorenbatterie)

* A. Joffé und M. Kirpitschewa, Elektrizitätsleitung in reinen Kristallen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **48**, 261, 1916; A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

angeschaltet wurde. Der an Erde gelegte Schutzring C schließt den Einfluß der oberflächlichen Leitfähigkeit aus. Die Induktionsladung auf der Elektrode B wurde durch den Umschalter D_1 zur Erde abgeleitet und gleich darauf der Strom durch den Kristall mittels eines Saitenelektrometers gemessen.

Die Umschalter D_1 und D sind so eingerichtet, daß sie die Messung des Stromes in einer verhältnismäßig geringen Zeitperiode nach Anschluß der Spannung an den Kristall gestatten. Letztere Bedingung ist für eine richtige Bestimmung der Leitfähigkeit unerläßlich, da bei einigen Kristallen der Strom mit der Zeit rasch abnimmt, was durch die Bildung einer gegenelektromotorischen Polarisationskraft bedingt wird. Die Stromstärke bestimmt sich in diesem Fall aus der Formel $J = \frac{V - P}{R}$, wobei R den Widerstand des Kristalls, V die angelegte Spannung, P die durch den Stromdurchgang zunehmende Polarisationsspannung bedeutet.

Bei $t = 0$, ist $P = 0$, $J = J_0$ und die Leitfähigkeit $\sigma = \frac{J_0}{V}$. Das beschriebene Schema (ohne photographische Registrierung) erlaubt, den Strom mittels eines Saitenelektrometers in ungefähr 0,1 sec nach Beginn des Stromdurchganges zu messen. Wenn die Polarisation rasch anwuchs, wurden die Messungen mit Hilfe eines Umschalters ausgeführt, welcher die Messung des Stromes innerhalb 0,002 sec nach Beginn des Stromdurchganges gestattete.

Bei niedrigen Temperaturen dienten als Elektroden die graphitierten Oberflächen des Kristalls, bei hohen Temperaturen wurden die Oberflächen platiniert oder versilbert.

Die Temperatur des Kristalls wurde durch ein Thermoelement, welches an der Elektrode A angebracht war, bestimmt. Um eine ungleichmäßige Abkühlung der Kristalle zu vermeiden, wurden die Elektroden A, B und C von den kalten Metallteilen des Apparates thermisch isoliert: der Strom wurde durch einen dünnen Draht zugeführt, um die Wärmeableitung zu verhindern. Der Kristall und die Elektroden wurden mit Metalldeckeln versehen. Die gemessenen Widerstände lagen zwischen $2 . 10^9$ und $5 . 10^3\,\Omega$.

Ergebnisse.

1. Natriumnitrat. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde von 20 bis 306° C gemessen, d. h. fast bis zum Schmelzpunkt des Natriumnitrats (310° C).



Bei Zimmertemperatur bildet sich während des Stromdurchganges eine Polarisation P_{max}, welche fast die Größe der angelegten Potentialdifferenz V erreicht. Bei der Temperaturerhöhung verringert sich das Verhältnis $\frac{P_{max}}{V}$, und bei 110 bis 130° C verschwindet die Polarisation

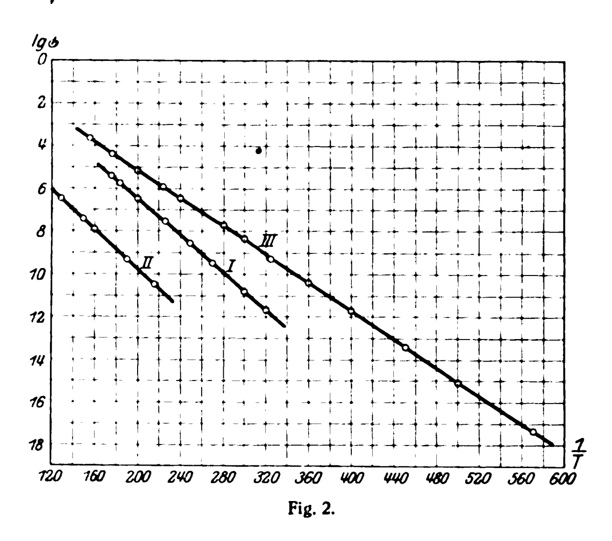


Fig. 2.

gänzlich. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur wird durch die Formel (1) im ganzen Temperaturbereich ausgedrückt.

Diese Abhängigkeit ist in Fig. 2 (Gerade I) dargestellt. $A = 1{,}0 \, . \, 10^4$.

2. Flußspat. Die Messungen der Leitfähigkeit wurden zwischen 200 und 500° C ausgeführt. Die Abhängigkeit wird sehr genau durch die Formel (1) (s. Fig. 2, Gerade II) ausgedrückt.

Der Koeffizient ist $A = 1{,}15 \, . \, 10^4$.

3. Glimmer. Die Messungen wurden im Intervall von — 100 bis 500° C * ausgeführt. Es gelang leider nicht, die Abhängigkeit der eigentlichen Leitfähigkeit von der Temperatur infolge der zu rasch ansteigenden Polarisation genau zu prüfen. So ist z. B. die Stromstärke innerhalb der ersten 0,002 sec sechsmal größer als in der ersten 0,1 sec.

t	J
0,002	$9{,}8 \, . \, 10^{-6}$ Amp.
0,1	$1{,}52 \, . \, 10^{-6}$

* Messungen bei Temperaturen von — 100 bis 0° C sind im hiesigen Laboratorium von K. Sinelnikow und J. Kurtschatow ausgeführt.



Der in 0,002 sec gemessene Stromwert darf auch nicht als Anfangswert betrachtet werden, und deshalb kann die Leitfähigkeit aus diesen Werten nicht richtig berechnet werden.

Wir haben indessen die Temperaturabhängigkeit einer anderen Größe σ gemessen, welche die Leitfähigkeit bedeutet, die aus dem Werte des „Reststromes" J_1 berechnet werden kann. Unter dem „Reststrom" verstehen wir den Wert des Stromes, welcher nach der Ausbildung der maximalen Polarisation Platz findet.

Daß dieses Maximum erreicht ist, kann man aus der Konstanz des Stromes schließen. Hieraus bestimmen wir $\sigma_1 = \frac{J_1}{V}$, wobei V die angelegte Spannung bedeutet.

Die Berechnung der eigentlichen Leitfähigkeit σ aus dem Werte des Reststromes konnte nicht ausgeführt werden, da es nicht gelang, die

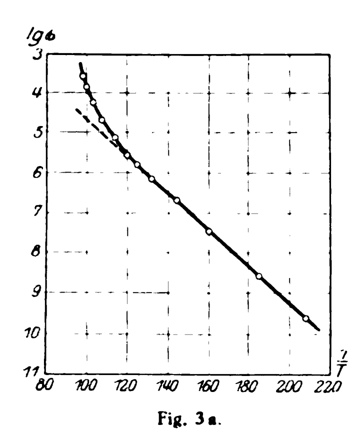


Fig. 3a.

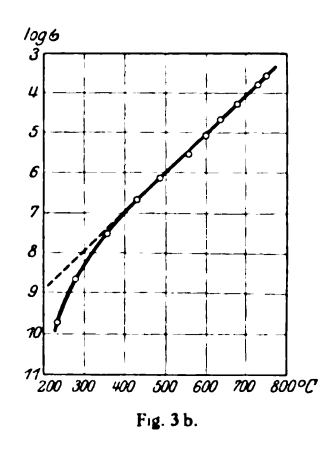


Fig. 3b.

Größe des Polarisationspotentials festzustellen. Der Verlauf der „Restleitfähigkeit" bei Temperaturänderung in dem schon untersuchten Bereich entspricht auch der Formel (1) (s. Fig. 2, Gerade III). Für verschiedene uns zur Verfügung stehende Glimmerkristalle schwankte der Koeffizient A_1 zwischen $0{,}75 \cdot 10^4$ und $0{,}83 \cdot 10^4$. Es soll nachdrücklich betont werden, daß dieses A_1 nicht mit dem allgemeinen A zu vergleichen wäre.

4. Steinsalz. Die Elektrizitätsleitung wurde in einem Temperaturbereich von 200 bis 740° C gemessen. Die Messungen wurden mit Monokristallen ausgeführt, die aus geschmolzenem Salz kristallisiert wurden (Kahlbaums Präparat „Zur Analyse"). Die Reinheit des an-

gewandten Salzes schloß den schädlichen Einfluß der Beimischungen aus *; dieser Einfluß äußerte sich besonders in der Verschiedenheit der Leitfähigkeit vor und nach dem Stromdurchgang. Die Formel (1) kann bis 550 bis 600° C angewandt werden (s. Fig. 3a), wobei der Koeffizient $A = 1{,}1 \cdot 10^4$ ist. Bei höheren Temperaturen folgt die Leitfähigkeit diesem Gesetze nicht mehr und wächst rascher an, nach der Formel

$$\lg \sigma = a_1 T + B_1. \tag{2}$$

Der Koeffizient a_1 ergab sich zu 0,023, was mit den Angaben von Rautenfeld ** vollkommen übereinstimmt (s. Fig. 3b).

Zusammenfassung.

1. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Kristalle von der Temperatur ist untersucht worden (Flußspat, Natriumnitrat, Steinsalz und Glimmer).

2. Für Flußspat und Natriumnitrat ist die Formel (1) anwendbar, und zwar gilt diese Formel für Natriumnitrat bis zum Schmelzpunkt. Für Steinsalz bei einer Temperatur unterhalb 600° C gilt dieselbe Formel. Bei höheren Temperaturen ist Formel (2) mit den Versuchsergebnissen im besseren Einklang. Für alle obenerwähnten Kristalle unterschieden sich die Koeffizienten A wenig voneinander. Es muß aber bemerkt werden, daß der Unterschied in den Werten von A außerhalb der möglichen Versuchsfehler liegt; A ist also strenggenommen nicht universal, aber von derselben Größenordnung innerhalb 15 % für alle untersuchten heteropolaren Kristalle. $A = 1{,}1 \cdot 10^4 \pm 0{,}1 \cdot 10^4$.

3. Die Temperaturabhängigkeit des Reststromes kann durch dieselbe Formel (1) wiedergegeben werden mit einem kleineren Werte von $A_1 \simeq 0{,}8 \cdot 10^4$.

Diese Arbeit ist auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Joffé ausgeführt worden. Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. Joffé für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

* A. Joffé und E. Zechnowitzer, ZS. f. Phys. **35**, 446, 1925.
** F. v. Rautenfeld, ZS. f. techn. Phys. **5**, 524, 1924.

Über die Streuung von Kanalstrahlen durch Wasserstoff.

Von **G. P. Thomson** in Aberdeen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. September 1927.)

Es werden Untersuchungen mittels einer Thermosäule über die Streuung von Wasserstoff-Kanalstrahlen beschrieben. Mit inhomogenen Strahlen ergaben sich sehr große Ablenkungen, und da sich noch Streuungen von weniger als 1% der Intensität des Hauptstrahles messen ließen, war die Streuung fast völlig „einfach". Die Änderung der Streuung mit dem Winkel hatte den gleichen Verlauf, den frühere Versuche mit der photographischen Methode ergeben hatten, so daß die Zuverlässigkeit dieser Methode bestätigt wurde. Die Conradschen Ergebnisse werden besprochen und mögliche Erklärungen dafür gegeben. Insbesondere wird die Gestalt des Strahlenbündels, das durch ein elektrisches und magnetisches Feld homogen gemacht ist, einer Betrachtung unterzogen.

1. Diese Arbeit ist ein Versuch, mit Hilfe neuer Experimente eine Klärung der Meinungsverschiedenheiten über diesen Gegenstand zwischen Herrn Conrad*, neuerdings Herrn Prof. Koenigsberger** und mir*** herbeizuführen. In einigen vor kurzem erschienenen Arbeiten hat Conrad für die Streuung von Kanalstrahlen (Protonen) in Wasserstoff Werte gefunden, die von den meinigen völlig verschieden sind. Conrad findet, daß seine Ergebnisse sich durch die Annahme einer Coulombschen Kraft zwischen dem Strahl und einem Kern oder Elektron des Gases erklären lassen, wenn man $^3/_5$ der Elektronen des Gases als mit dem Kern fest verbunden ansieht, den Einfluß der übrigen vernachlässigt und annimmt, daß die verschiedenen Kraftzentren im Molekül unabhängig voneinander streuen, was man deswegen tun kann, weil nur bei sehr großer Annäherung nennenswerte Ablenkungen auftreten. Insbesondere änderte sich die Streuung umgekehrt proportional der vierten Potenz der Strahlgeschwindigkeit. Dagegen lassen sich meine Versuche in der Form wiedergeben, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen durch einen Zusammenstoß zwischen Θ und $\Theta + \delta\Theta$ gestreut wird, sich wie $\Theta^{-2}\delta\Theta$ ändert, anstatt wie $\Theta^{-3}\delta\Theta$, wie es das quadratische Kraftgesetz verlangt, und umgekehrt dem Quadrat der Geschwindigkeit anstatt der vierten Potenz. Wahrscheinlich läßt sich diese letzte Beziehung nicht weit über das von mir untersuchte Geschwindigkeitsgebiet hinaus extra-

---

* R. Conrad, ZS. f. Phys. **35**, 73, 1925; **38**, 465, 1926.

** R. Conrad und J. Koenigsberger, ebenda **42**, 323, 1927.

*** G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. **102**, 197, 1923. Phil. Mag. **1**, 961, 1926; Ebenda **2**, 1076, 1926. ZS. f. Phys. **40**, 652, 1927.



polieren, wenigstens nach der Seite kleiner Geschwindigkeiten, da Dempster bei kleinen Geschwindigkeiten sehr kleine Streuungen gefunden hat. Außer diesen Unstimmigkeiten über die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Streuung fand ich sie auch um das 1,5- bis 15fache größer*, als das Coulombsche Gesetz erwarten läßt, jedenfalls, wenn man es in der Form ansetzt, wie ich es für richtig halten würde.

Die Streuung wurde in meinen Versuchen* durch die photographische Wirkung der Strahlen oder in den früheren Arbeiten** durch die von ihnen transportierte Ladung gemessen. Conrad benutzte die durch eine Thermosäule gemessene Wärmewirkung. Um festzustellen, ob die Unstimmigkeiten sich durch die Verschiedenheit der benutzten Methoden erklären lassen, wurden die folgenden Versuche mit der Methode der Thermosäule ausgeführt.

2. Allerdings unterscheidet sich die Versuchsanordnung in den Einzelheiten wesentlich von der von Conrad benutzten. Er gibt selbst an, daß er mehrfache Streuung hat. Dies bedingt zur genauen Auswertung der Versuchsergebnisse eine so komplizierte mathematische Behandlung, daß sich kaum übersehen läßt, was eigentlich geschieht; darum beschloß ich, mit im wesentlichen einfacher Streuung zu arbeiten, wie ich es bei den Versuchen mit der photographischen Methode getan hatte. Dies bringt allerdings die Schwierigkeit mit sich, daß die Intensität der in die einzelnen Richtungen gestreuten Strahlen nur einen sehr kleinen Bruchteil (meist 3 % oder weniger) der Intensität des Hauptstrahles beträgt. Man erreicht daher schwer so hohe Intensitäten, daß sich mit homogenen Strahlen arbeiten ließe. Wahrscheinlich könnte man dieser Schwierigkeit Herr werden, was aber zur Entscheidung zwischen den beiden Ansichten nicht nötig ist. Meine früheren Versuche*** zeigten, daß die Winkelabhängigkeit der Streuung innerhalb der Versuchsfehler von der Geschwindigkeit unabhängig ist, was auch nach der Conradschen Theorie richtig sein soll. Um zwischen unseren Ergebnissen zu entscheiden, genügt es daher, für das inhomogene Strahlenbündel zuzusehen, welche von den beiden Funktionen die richtige ist. Da Conrad die Winkelabhängigkeit der gestreuten Strahlen nicht gemessen hat, lassen sich die Versuche dieser Arbeit nicht unmittelbar mit seinen vergleichen; stellen aber meines Erachtens die direkteste Prüfung der beiden Ansichten dar.

---

* Phil. Mag. **1**, 961; **2**, 1076, 1926.
** Proc. Roy. Soc. **102**, 197, 1923.
*** Phil. Mag. **1**, 961, 1926.

3. Die Apparatur war folgendermaßen angeordnet. Die Entladung wurde durch ein Induktorium hervorgerufen. Das Strahlenbündel aus der Entladungsröhre wurde durch zwei Spalte von 3 × 0,19 mm Weite abgeblendet, die 7,5 cm voneinander entfernt waren. Es durchsetzte dann die Streukammer in einer Länge von 19,0 cm und fiel auf die Thermosäule *B*. Diese bestand aus 11 Wismut–Kupferelementen, die zur Verminderung der Wärmekapazität sehr dünn waren und zur Verminderung der Ausstrahlung gut poliert wurden. Der Eintrittsspalt für die Strahlung war bei einigen Vorversuchen 0,25 mm weit, für die eigentlichen Messungen dagegen 0,15 mm. Die Thermosäule ließ sich in Führungen mittels einer Schraube auf und ab bewegen, die durch den Schliff *D* gedreht werden konnte. Hinter der Thermosäule befand sich ein Willemit-

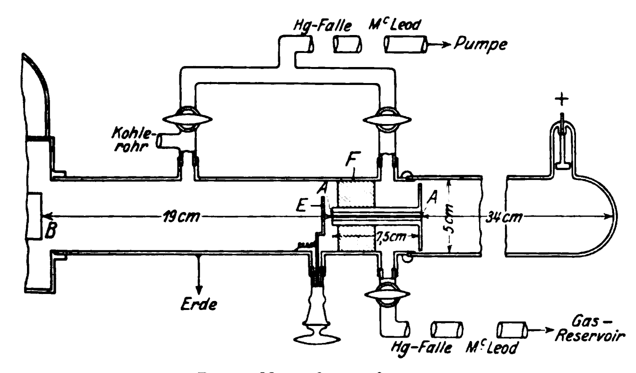


Fig. 1. Versuchsanordnung.

schirm, der benutzt werden konnte, wenn die Thermosäule aus dem Strahlenwege geschraubt war. Die Strahlen ließen sich mittels des Schirmes *E* abblenden, den man durch einen Schliff in den Strahlengang bringen konnte.

Zunächst war das Strahlenbündel nach den Beobachtungen auf dem Schirm oder nach den Messungen mit der Thermosäule oben und unten sehr unsymmetrisch. Dies kam wahrscheinlich in der Hauptsache daher, daß die Spalte nicht genau parallel justiert waren, oder daß das Bündel nicht genau symmetrisch hindurchging. Um die Parallelität zu gewährleisten, wurden die Spalte, anstatt sie, wie bei der ersten Anordnung, einzeln anzubringen, aus einem Aluminiumstab hergestellt, der in seiner Längsrichtung mit einer feinen Säge ausgesägt wurde; die Spalte selbst wurden dann dadurch gebildet, daß der ausgesägte Querschnitt durch zwei Flantsche an den Enden des Stabes auf die erforderliche Größe gebracht wurde. Außerdem mußte die genaue Stellung der Entladungsröhre

durch Justierungsversuche so bestimmt werden, daß das Strahlenbündel genau in die Richtung der beiden Spalte fiel, und der hintere Spalt durfte die Fläche des Metallblockes F nicht berühren. Wurden diese Vorsichtsmaßregeln beachtet, so war das Bündel nach Messungen mit der Thermosäule symmetrisch. Der Thermostrom wurde mit einem Paschenschen Galvanometer gemessen; es wurde nicht mit hoher Empfindlichkeit benutzt, niemals über 90 mm pro Meter Abstand und Millivolt und meist bei 10 bis 20. Wahrscheinlich hätte auch ein Drehspuleninstrument genügt, aber die kurze Schwingungsdauer des Paschenschen Galvanometers bedeutete einen großen Vorteil, und bei kleiner Empfindlichkeit war es auch ganz stetig. Die Empfindlichkeit wurde auf die gewöhnliche Art durch Verschieben eines Reguliermagnets erreicht.

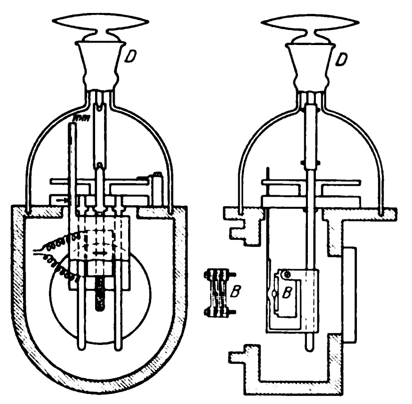


Fig. 2. Anordnung der Thermosäule.

4. Gang eines Versuches. Die Versuche wurden mit Wasserstoff ausgeführt, der aus einem Gasballon durch ein regulierbares Stück Pfeifenton durch die Apparatur von einer dreistufigen Quecksilberdampfdiffusionspumpe aus Metall gepumpt wurde. Der Wasserstoff wurde durch Elektrolyse von Kalilauge hergestellt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Durch Quecksilberfallen mit fester Kohlensäure wurde der Apparat frei von Quecksilberdampf gehalten. Durch Einstellung der Hähne ließ sich der Druck in der Streukammer weit unter dem des Entladungsrohres halten, indem das Gas in die Entladungsröhre einströmte und aus der Streukammer gepumpt wurde. Wenn in der Streukammer ein höherer Druck gebraucht wurde, als er sich auf diese Art erzielen ließ, wurde die Pumpe durch einen Hahn teilweise abgedrosselt und ein zweiter Hahn geöffnet, so daß die Pumpe auch direkt aus dem Entladungsrohr abpumpte. Auf diese Art ließ sich der Druck in beiden Räumen während eines Versuches bis auf 2 oder 3 % konstant halten.

Zur Druckeinstellung brauchte man eine ganze Weile, während der die Entladung lief. Mit den Messungen wurde erst begonnen, wenn der Druck absolut konstant geworden war; inzwischen war die Entladung meist schon ein oder zwei Stunden im Gange.

Zur Gewährleistung der Reinheit des Wasserstoffs in der Streukammer wurde in den letzten Versuchen ein mit flüssiger Luft gekühltes Kohlerohr benutzt. Jedoch ergab sich dadurch keine merkbare Änderung der Streuung für einen gegebenen Druck. Wahrscheinlich schafft die Quecksilberdampfpumpe Dämpfe besser fort als die Quecksilberrotationspumpe, die wir bei früheren Versuchen benutzten. Wie bei meinen früheren Versuchen benutzte ich immer dieselbe Entladungsröhre und fand auch keine merkliche Strahlenabnahme mit der Zeit, wie Conrad sie fand. Wurde der Apparat nicht benutzt, so wurde er unter Vakuum gehalten. Die Messungen wurden so ausgeführt, daß die Thermosäule langsam auf- und abgeschraubt und alle 0,2 mm der Ausschlag abgelesen wurde. Vor und nach jeder Ablesung wurde der Nullpunkt bestimmt. Dieser verschob sich oft langsam, wahrscheinlich wegen des Wärmeeffektes der Strahlen, die durch den Spalt nicht gingen und von der die Thermosäule abschirmenden Platte aufgefangen wurden. Die Entladung wurde dadurch auf Konstanz geprüft, daß die Thermosäule von Zeit zu Zeit auf eine bestimmte Stellung zurückgeschraubt wurde. Die Drucke in der Entladungsröhre und der Streukammer wurden durch Mc Leod-Manometer gemessen. Um die Entladung konstant zu machen, wurde ein gleichzeitig als Stromrichter dienendes Kinotronventil eingefügt, das von der General Electric Company (England) geliefert war. Bei den verschiedenen Versuchen schwankte der Entladungsstrom zwischen 0,2 bis 1,1 Milliampere, die Funkenstrecke von 0,7 bis 1,3 cm, und der Druck im Entladungsrohr lag zwischen 0,011 und 0,023 mm.

Da die gemessene Streuung manchmal weniger als 1 % des Primärstrahlenbündels betrug, war es oft unmöglich, beide genau mit der gleichen Empfindlichkeit zu messen. Zum Schlusse des Versuches wurde daher zur Intensitätsmessung nahe der Mitte des Strahles die magnetische Kraft vergrößert, weil man sonst Ausschläge weit über die Skale hinaus bekommen hätte. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurden bei beiden Empfindlichkeiten für eine Anzahl von Stellungen der Thermosäule Ablesungen gemacht und das mittlere Verhältnis bestimmt.

Vorläufige Messungen wurden mit einem Spalt von 1,3 cm Länge vor der Thermosäule ausgeführt. Die Länge des von den Strahlen gebildeten Bandes betrug bei der Thermosäule etwa 17 mm. Die Streuung wurde bis zum Abstand von 3,75 mm von der Mittellinie des Bündels gemessen. Die in den früheren Arbeiten entwickelte Theorie bezieht sich auf die Streuung eines flachen Strahlenbündels von unendlicher Breite und gilt daher nicht mehr an Stellen, deren Abstand vom Rande des

wirklichen Strahles vergleichbar dem senkrechten Abstand von der Strahlebene wird. Da dieser bis zu 3,75 mm betrug, durfte nur der mittlere Teil des Strahles benutzt werden, und für die Schlußmessungen wurde der Spalt an der Thermosäule auf 3 mm verkürzt, während seine Breite

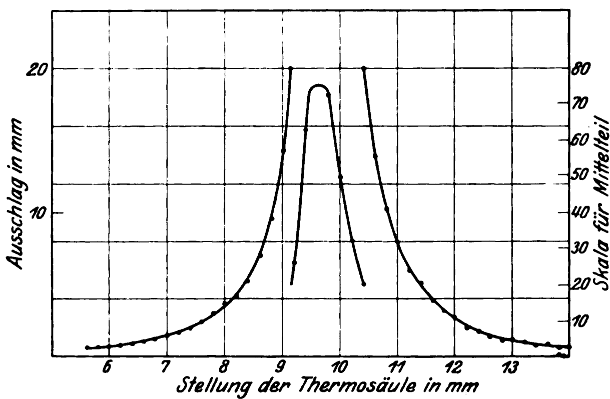


Fig. 3. Gemessene Intensitätsverteilung.

von 0,15 mm unverändert blieb. Dadurch wurden nur einige der Wismut-Kupferlötstellen wirklich benutzt.

5. Ergebnisse. Fig. 3 zeigt eine typische Kurve, deren beide Teile, wie oben beschrieben, mit verschiedener Empfindlichkeit gemessen sind. Bei der Verwertung der Ergebnisse muß man auf die Intensitätsverteilung im ursprünglichen ungestreuten Strahl Rücksicht nehmen. In erster Annäherung kann man annehmen, daß die Intensität in einer unendlich dünnen Schicht in der Mittellinie konzentriert ist. Bei dieser Annäherung fand ich, daß die Streuung sich ungefähr umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung des Spaltes von der Mittellinie verhält. Zu einer zweiten Annäherung kommt man, wenn man dies Resultat nimmt und die Korrektion mit einer Verteilung berechnet die der beobachteten so nahe wie möglich

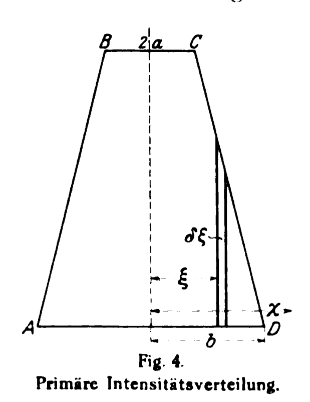


Fig. 4.
Primäre Intensitätsverteilung.

kommt. Dies geschah folgendermaßen: Zur Berechnung wurde eine Intensitätsverteilung von der in Fig. 4 gegebenen Form angenommen. Hier ist $AD = 2b = 1{,}14$ die totale Breite, die sich aus der Geometrie des Apparates unter der Annahme berechnet, daß die Strahlen geradlinig

verlaufen, und $BC = 2a = 0{,}45$ wurde so gewählt, daß die beobachtete Intensitätsverteilung bei niedrigem Druck möglichst gut wiedergegeben wird.

Wir werden sehen, daß der genaue für „a" gewählte Wert hiervon nicht viel abweicht. Unter obigen Annahmen läßt sich die totale Streuung eines Strahlenbündels dieser Form in einem Punkte in der Entfernung x von der Mittellinie folgendermaßen berechnen: Die Intensität, die von einem schmalen Strahlenbündel der Breite $\delta\xi$ und Intensität $I\delta\xi$ herrührt, ist $cI\delta\xi/\xi^2$ in einem Punkte, der um ξ von seiner Ebene entfernt ist, wobei c eine Konstante bedeutet. Setzt man I längs BC gleich der Einheit, so ist es auf CD gleich $\frac{b-\xi}{b-a}$ und auf AB gleich $\frac{b+\xi}{b-a}$. Die totale Streuung an x ist

$$\int\limits_{-a}^{a} \frac{c\,d\xi}{(x-\xi)^2} + \frac{c}{b-a}\left[\int\limits_{a}^{b} \frac{(b-\xi)\,d\xi}{(x-\xi)^2} + \int\limits_{-b}^{-a} \frac{(b+\xi)\,d\xi}{(x-\xi)^2}\right] = c(b+a)\left[\frac{1}{x^2} + \frac{b^2+a^2}{2x^4}\right],$$

wenn man Glieder zweiter Ordnung vernachlässigt. Dies läßt sich auch schreiben

$$\frac{c'}{x^2}\left(1 + \frac{b^2+a^2}{2x^2}\right),$$

so daß sich die endliche Breite des Strahles dahin auswirkt, daß die Streuung noch mit einem Faktor

$$1 + \frac{b^2+a^2}{2x^2} = 1 + \frac{0{,}32 + 0{,}05}{2x^2} = f$$

multipliziert werden muß. Dieser ändert sich in dem untersuchten Gebiet von 1,118 bis 1,013 (für $x = 1{,}25$ bis $x = 3{,}75$ mm). Die Versuchsergebnisse mit dem kurzen Spalt lassen sich nun so darstellen:

Werte von $10^2 s x^2/f$.

Datum	$x = 1{,}25$ $f = 1{,}118$	1,75 1,060	2,25 1,036	2,75 1,024	3,25 1,017	3,75 1,013	4,25 1,010	Druck in mm Hg $\times 10^3$
18. April . . .	11,3	11,9	10,9	10,8	12,5	—	—	2,37
20. April . . .	10,3	12,0	12,2	11,7	11,2	11,4	11,5	2,56
21. April (1). .	7,1	7,7	7,0	6,5	6,4	6,5	—	1,21
21. April (2). .	8,9	9,5	9,6	8,9	8,8	8,3	—	1,90
13. Mai	10,7	11,8	11,4	11,3	11,6	11,4	—	3,76

Die Größe s ist der Ordinate der experimentellen Kurve an dem betreffenden x-Wert, dividiert durch den Flächeninhalt der ganzen Kurve, proportional. Sie ist gleich der Streuung pro Millimeter in dem Punkte für einen Primärstrahl der Intensität Eins.

Man sieht, daß die Werte für $s x^2/f$ sehr nahe konstant sind, ausgenommen vielleicht für $x = 1{,}25$, wo er etwas kleiner scheint. Das heißt, daß die Streuung von einem unendlich schmalen Strahlenbündel sich wie das Quadrat des senkrechten Abstandes von ihm ändert. Genau das gleiche Ergebnis lieferte die photographische Methode in der früheren Arbeit, wo gezeigt wurde, daß dies einer Streuwahrscheinlichkeit („collision relation“) der Form $\Theta^{-2}\delta\Theta$ entspricht. Dies Ergebnis wird daher bestätigt. Was die niedrigen Werte für $x = 1{,}25$ betrifft, so gab auch die frühere Arbeit ein ähnliches Ergebnis für die am wenigsten abgelenkten Strahlen; es rührt wahrscheinlich von merklicher mehrfacher Streuung her. Das einfache, von Conrad benutzte Coulombsche Gesetz würde s proportional x^{-3} wachsen lassen.

6. Mehrfache Streuung. Die mehrfache Streuung ist vielleicht der wichtigste Punkt, der bei allen Versuchen dieser Art in Betracht zu ziehen ist; ist sie vorhanden und berücksichtigt man sie nicht, was sehr schwierig ist, so kann sie die Ergebnisse unbrauchbar machen. Aus diesem Grunde wurden alle oben beschriebenen Versuche bei Drucken gemacht, bei denen im Durchschnitt nach der kinetischen Theorie ein Strahl weniger als einen Zusammenstoß erleidet. Wentzel* befaßt sich in seiner wichtigen Arbeit über dieses Thema nicht speziell mit diesem Falle, aber wenn man annimmt, daß ein Strahl, der in einer Entfernung an einem Molekül vorbeifliegt, die größer ist als der gaskinetische Wirkungsradius, keine Ablenkung erleidet, so ist sein Kriterium für einfache Streuung auf S. 341 in diesem Falle immer erfüllt. Ich glaube nicht, daß dies Kriterium streng genug ist, um unter unseren Bedingungen die Abwesenheit mehrfacher Streuung weitgehend zu gewährleisten, obgleich es zweifellos verbürgt, daß ein großer Teil der Streuung einfach ist. Das Folgende ist eine Anpassung der Behandlung in der vorigen Arbeit an die Bedingungen der vorliegenden Versuche.

Betrachten wir den Versuch vom 20. April bei einem Druck von $2{,}56 \cdot 10^{-3}$. Setzen wir den Durchmesser des Wasserstoffmoleküls gleich $2{,}17 \cdot 10^{-8}$ und die Länge der Streukammer gleich 19 cm, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein als Punkt betrachteter Strahl genau einen.

* G. Wentzel, Ann. d. Phys. **69**, 335, 1922.

zwei oder drei Zusammenstöße erleidet, 0,340, 0,110 bzw. 0,024, und die Wahrscheinlichkeiten für mehr als drei Zusammenstöße sind sicherlich zu vernachlässigen. Setzt man das experimentelle Ergebnis voraus, daß sich die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes wie Θ^{-2} ändert, und nennt man den Bruchteil, der durch einen Zusammenstoß um einen größeren Winkel als E/l (l ist die Länge der Streukammer) abgelenkt wird, n, so läßt sich zeigen, daß der Bruchteil $n/2$ durch einen und nur einen Zusammenstoß um einen Abstand größer als E abgelenkt wird (sowohl von Winkeln als auch Abständen wird die Projektion auf das Lot zur Strahlebene betrachtet). Jetzt wählen wir E so, daß der beobachtete Bruchteil, der weiter als E gestreut wird (beide Seiten zusammengenommen), 10 % beträgt. Dann läßt sich zeigen, daß die Zahl der Strahlen mit zwei Ablenkungen, von denen jede größer als E/l ist, weniger als $^1/_7$ derjenigen mit einer und nur einer beträgt. Jedoch ist es möglich, daß ein Strahl eine Gesamtablenkung größer als E als Ergebnis zweier oder mehrerer Zusammenstöße haben kann, von denen jeder einzelne eine Ablenkung geliefert hätte, die kleiner als E ist. Wir wollen diesen Fall betrachten. Der gesamte Bruchteil aller doppelten Zusammenstöße mit Ablenkungen aller Größen beträgt 0,110. Dieser Bruchteil teilt sich in zwei gleiche Teile, dessen einer in die beiden entgegengesetzten Richtungen gestreut wird; ist also jeder kleiner als E, so ist auch die Resultante kleiner. Von dem anderen Teil werden einige, vielleicht aber auch die Mehrzahl, kleiner als E/l sein. Wenn alle gerade ein wenig kleiner als E/l wären, was dem ungünstigsten Fall entspricht, so beträgt der Bruchteil, der an der Thermosäule eine Ablenkung von E oder mehr hat, $^1/_2$. Daher ist der Gesamtbetrag weniger als $^1/_4$ von 0,110 oder 2,75 %. Vergleicht man dies mit dem Gesamtstreubetrag von 10 % und bedenkt, daß der Wert sicher zu hoch gegriffen ist, so sieht man, daß der Einfluß auf die Versuche minimal ist. Von den Teilchen mit drei Zusammenstößen läßt sich zeigen, daß sie noch weniger ins Gewicht fallen. Unter den mitgeteilten Versuchen hat nur einer einen größeren Druck; er wurde absichtlich ausgeführt, um zu sehen, ob die mehrfache Streuung groß genug ist, um einen merklichen Einfluß auf die Konstanz von sx^2/f zu haben. Man sieht, daß dies, außer bei dem kleinsten Abstand, nicht der Fall ist. Die 10-%-Bedingung ist in allen in der Tabelle aufgeführten Fällen erfüllt, außer denen mit $x = 1{,}25$ und zwei mit $x = 1{,}75$.

Eine weitere Prüfung auf merkliche Mehrfachstreuung lieferte eine Versuchsreihe unter ähnlichen Bedingungen in einem weiten Druckgebiet

Sie wurde mit langem Spalt ausgeführt, was aber die Druckabhängigkeit nicht beeinflußt. Die s-Werte für eine Reihe von Abständen von der Mitte sind in Fig. 5 aufgetragen. Man sieht, daß während sich die Streuung in größeren Entfernungen linear mit dem Druck ändert, dies bei der Entfernung 1,25 nicht der Fall ist; und auch die Linie 1,75 geht nicht durch denselben Punkt, wie die anderen, was wahrscheinlich auf eine Krümmung hindeutet.

Man bemerkt, daß sich die Linien auf der Druckachse in einem Punkte, der einem negativen Druck von ungefähr $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ entspricht, schneiden. Dies zeigt, daß ein Dampf vorhanden war, der ebenso streuend wirkte wie $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ mm Wasserstoff. Er kam wahrscheinlich von dem Fett an den Schliffen für die Bewegung der Thermosäule und des Schirmes. Grob gesprochen, erfüllen alle Punkte unterhalb der punktierten Linie in Fig. 5 die Bedingung, daß weniger als 10 % des Strahles weiter gestreut werden, als bis zu dem Punkt, den sie darstellen. Diese Kurve wurde mit der Annahme berechnet, daß $s x^2$ überall konstant ist. Man sieht, daß in diesem Gebiet selbst bei hohen Drucken alle Kurven geradlinig verlaufen.

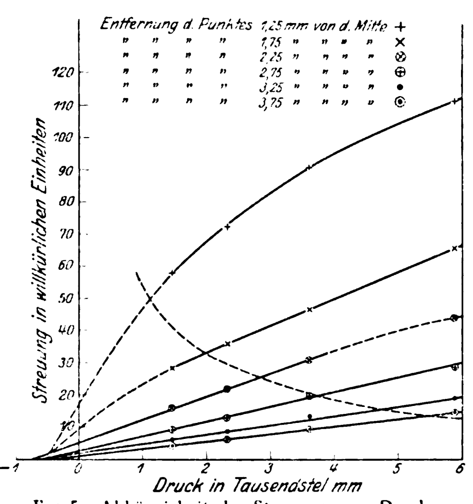


Fig. 5. Abhängigkeit der Streuung vom Druck.

Die Versuchsergebnisse mit dem kurzen Spalt liegen fast auf diesen Kurven; sie sind aber natürlich nicht streng vergleichbar und umfassen auch ein kleineres Druckgebiet. Die einzige Ausnahme bildet der letzte, einige Wochen nach den übrigen ausgeführte Versuch.

7. Diskussion. Da diese Messungen mit den photographischen in allen vergleichbaren Punkten übereinstimmen, läßt sich die Unstimmigkeit zwischen Herrn Conrad und mir nicht durch den Unterschied in der benutzten Methode erklären, und wir müssen weiter nach einer möglichen Ursache suchen. Conrads erstes Ergebnis war, daß die Streuung dem Druck direkt und der vierten Potenz der Geschwindigkeit umgekehrt proportional ist. Hierzu möge kritisch das Folgende gesagt werden: 1. Es wurde mit sehr kleinen Ausschlägen gearbeitet; die

Gesamtgröße in dem zitierten Falle betrug 0,41 cm für die Strahlen, die in die Streukammer eintraten und 0,26 bis 0,29 cm für diejenigen, die das Ende erreichten, während die wirkliche Streuung durch die Differenz zwischen diesem letzteren Wert und dem Mittel von Ablesungen, die zwischen 0,17 und 0,20 cm lagen, dargestellt wird. Dies gilt für hohen Druck, bei dem die Streuung weitgehend mehrfach gewesen sein muß, während für kleinere Drucke die Differenz wahrscheinlich noch kleiner sein würde. 2. Die Strahlgeschwindigkeit wurde durch eine Funkenstrecke mit einer empirischen Korrektion nach Retschinsky* gemessen. Die Funkenstrecke wurde nur zwischen 7 und 10 mm verändert: nach meiner Erfahrung lassen sich Funkenstrecken sehr schwer genau messen, und dies scheint ein sehr kleiner Bereich zur zuverlässigen Messung. In meinen früheren Versuchen verhielten sich die Grenzen des untersuchten Energiegebietes wie 5 : 1. 3. Tritt Mehrfachstreuung auf, so kann man nicht annehmen, daß die Gesamtstreuung sich mit der Strahlgeschwindigkeit ebenso ändert, wie die Einzelstreuung. Denn betrachten wir den extremen Fall, daß es sich um eine so große Zahl gleicher Zusammenstöße handelt, daß das Fehlergesetz gilt. Nehmen wir an, daß auf diese Art ein lineares Strahlenbündel gestreut wird: Die Dichte in der Entfernung r von der Achse ist gleich $h^2/\pi \cdot e^{-r^2/h^2}$, wo h proportional dem Produkt der Verschiebung durch einen einzelnen Zusammenstoß und der Quadratwurzel aus der Zahl der Zusammenstöße ist. Der jenseits eines Radius R gestreute Bruchteil beträgt

$$\int_R^\infty 2\,h^2\,r\,e^{-r^2/h^2}\,d\,r = e^{-R^2/h^2},$$

was nicht proportional h ist. Es scheint möglich, daß dieser Irrtum zusammen mit der Unsicherheit der Beobachtungen für die 30 % Unterschied zwischen den Conradschen Ergebnissen und den Werten, auf die sich aus meinen Messungen schließen läßt, verantwortlich gemacht werden kann.

Zweitens kommt Conrad zu dem Ergebnis, daß der absolute Wert der Streuung der nach dem Coulombschen Gesetz zu erwartende sei, während ich ihn in allen Fällen wesentlich größer fand. Hier liegt der Unterschied wahrscheinlich mehr in der Art der Berechnung, als in den Versuchen selbst. Conrad berücksichtigt die Mehrfachstreuung durch ein Verfahren, das er selbst als Näherung bezeichnet, das aber zu einem Korrektionsfaktor 2,92 führt, so daß eine relativ kleine Änderung dieses

* Ann. d. Phys. **50**, 369, 1916.



Faktors schon eine ziemlich beträchtliche Änderung des Ergebnisses verursachen kann. Insbesondere ist es nicht richtig, daß wenn der Wirkungsquerschnitt für eine gewisse Art des Zusammenstoßes πp_1^2 ist, und wenn N_2 Gasteilchen pro Kubikzentimeter vorhanden sind, daß dann die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes dieser Art in der Entfernung $\frac{1}{\pi N_2 p_1^2}$ gleich Eins ist, oder daß der Zusammenstoß mit anderen Worten gewiß ist. Sie beträgt natürlich $1 - 1/e$.

8. Gestalt eines Strahlenbündels homogener Kanalstrahlen. Ein Punkt von allgemeinerem Interesse, und auf den Conrad besonderen Nachdruck legt, ist die vorausgesetzte Kegelgestalt des von ihm benutzten Strahlenbündels. In der Tat verhält sich jedes aus einer Röhre isolierte und dann durch ein superponiertes elektrisches und magnetisches Feld analysierte Bündel Kanalstrahlen wie ein astigmatischer, optischer Strahl ziemlich komplizierter Art, und dies bleibt auch so, selbst wenn es, wie bei der Conradschen Anordnung, durch eine runde Schirmöffnung tritt. Zwischen der Mündung der Röhre und den Feldern liegen alle Strahlen in einem Kegel, dessen Spitze in der Mitte der Röhre liegt, wobei aber nicht alle Strahlen durch die Spitze gehen. Der Kegel wird im Felde gekrümmt, aber Strahlen verschiedener Geschwindigkeit verschieden stark.

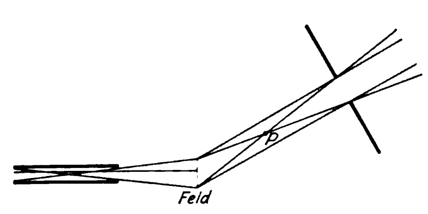


Fig. 6. Gestalt des Strahlenbündels.

Der Querschnitt des Bündels im Felde (als konzentriert vorausgesetzt) verhält sich wie ein leuchtender Körper, von dem jeder Punkt Strahlen aussendet, die auf der Oberfläche eines parabolischen Kegels liegen. Wird das Strahlenbündel später durch eine Blende mit einer kleinen Öffnung begrenzt, so wird der Querschnitt des Bündels in einer Ebene durch die Achse der Röhre und durch das Loch durch zwei Strahlen begrenzt, die sich in einem Punkte P zwischen dem Felde und der Öffnung schneiden. Der Schnitt durch eine hierzu senkrechte Ebene ist angenähert der gleiche, als wenn die Strahlen nicht abgelenkt wären. Conrad benutzte eine runde Öffnung, während ich bei meinen ersten Versuchen einen kurzen Parabelbogen benutzte; die obigen Ausführungen beziehen sich gleichmäßig auf beide Fälle. Die Conradsche Annahme, daß das Bündel einen Kegel mit der Spitze in der Röhre bildet, beruht daher auf einem Irrtum. Es ist nicht möglich, auf Grund der Angaben seiner

Arbeit den Einfluß auf die Ergebnisse zu berechnen, der aber möglicherweise beträchtlich sein kann.

Ich kann mich der Ansicht nicht anschließen, daß nach dem Rutherford-Bohrschen Atommodell $^3/_5$ der Elektronen so streuen sollen, als ob sie fest mit dem Kern verbunden wären. Denn aus den in der ersten Arbeit angegebenen Gründen, die in der zweiten noch näher auseinandergesetzt sind, ist es nach diesem Modell unwahrscheinlich, daß die Elektronen überhaupt einen merklichen Einfluß haben sollten. Möglicherweise läßt sich die Streuung von Kanalstrahlen nur mit Hilfe der Wellenmechanik erklären, wobei noch die Schwierigkeit hinzukommt, daß die Dauer eines Zusammenstoßes von der Größenordnung einer Atomschwingung ist.

Aberdeen, im Mai 1927.

Zur Methode der photographischen Photometrie.

Von **Gr. Landsberg** in Moskau.

(Eingegangen am 13. Oktober 1927.)

Die Anwendbarkeit der von Chr. Winter vorgeschlagenen Netzfilter ist im ganzen spektralen Gebiet bis 2000 Å untersucht und bestätigt worden.

Um die Methode der photographischen Photometrie mit Erfolg gebrauchen zu können, muß man ein Verfahren finden, welches die Intensität des auf eine Platte wirkenden Lichtes in bestimmter Weise abzuschwächen erlaubt. Wenn wir es mit dem monochromatischen Lichte, und zwar im sichtbaren Gebiet, zu tun haben, so bietet diese Aufgabe keine Schwierigkeit, weil man die verschiedenen absorbierenden Mittel berücksichtigen kann, deren Absorptionskoeffizient für die gegebene Wellenlänge leicht zu bestimmen ist. Im ultravioletten Gebiet aber, und besonders im kürzesten Ultraviolett, ist es bedeutend schwieriger, denn die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten für ultraviolettes Licht ist ziemlich umständlich.

Ähnliche Schwierigkeiten entstehen, wenn wir nicht mit monochromatischem Licht arbeiten. In diesem Falle muß man ein sogenanntes „neutrales“ Absorptionsmittel benutzen, d. h. das Mittel, dessen Extinktionskoeffizient von der Wellenlänge unabhängig ist. Für die begrenzten Gebiete des Spektrums haben die geschwärzten photographischen Platten und die speziellen Gläser von Zeiss die gewünschte Eigenschaft. Aber beim ultravioletten Licht kann man sie nicht verwenden. Ebenso ist das Polarisationsverfahren (zwei Nicols) nur im sichtbaren und langwelligen ultravioletten Gebiet brauchbar. Dies letztere Verfahren hat noch einen Nachteil, nämlich es ist ziemlich lichtschwach. Die Methode der photographischen Photometrie aber ist gerade für Untersuchungen der sehr schwachen Intensitäten brauchbar, wo die gewöhnlichen photometrischen Methoden schon versagen.

Chr. Winter* bemerkte, daß ein geschwärztes Netz ein ideal-neutrales Absorptionsmittel darstelle. Wenn die Maschen nicht zu eng sind, also die Diffraktionserscheinungen keine bedeutende Rolle spielen, so kann man erwarten, daß ein solches Netz einen und denselben Extinktionskoeffizienten in verschiedenen Gebieten des Spektrums haben würde. ebenso würde der Ort des Strahlenbündels, wo das Netz sich befindet,

* Chr. Winter, ZS. f. wiss. Photogr. **22**, 125, 1923.



auch bei einem inhomogenen Bündel keinen Einfluß auf den Extinktionskoeffizienten ausüben. Winter suchte diese Vermutungen zu beweisen. Er führte es aber nur indirekt auf photographische Weise aus, und zwar bloß für langwelliges Ultraviolett, bis 3600 Å.

Um mich zu überzeugen, daß dies Verfahren bis zum kürzesten Ultraviolett gültig ist, bestimmte ich unmittelbar den Extinktionskoeffizienten solcher Netze in verschiedenen Wellenlängen, bis 2000 Å.

Im sichtbaren Gebiet wurden die Bestimmungen mittels eines König-Martensschen Spektrophotometers ausgeführt; im Ultravioletten benutzte ich die photoelektrische Anordnung, welche Predwoditelew und ich* schon in einer früheren gemeinschaftlichen Arbeit ausgearbeitet haben. Die verwendeten Netze wurden aus messingenem Siebgewebe verschiedener Maschengröße angefertigt und mittels Kupfervitriols mit Hyposulphit sorgfältig geschwärzt. Man kann auch die Netze aus schwarzem Tüll gebrauchen. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen.

Tabelle 1.

Das Netz N	K für grünes Licht	K für $\lambda = 2060$ Å	Mittelwert
1	$K_1 = 2{,}11$	$K_1 = 2{,}14$	$K_1 = 2{,}12$
2	$K_2 = 2{,}70$	$K_2 = 2{,}72$	$K_2 = 2{,}71$
3	$K_3 = 7{,}80$	$K_3 = 7{,}70$	$K_3 = 7{,}75$
1 + 2	$K_4 = 5{,}89$	$K_4 = 5{,}95$	$K_4 = 5{,}92$

Der Koeffizient K zeigt das Verhältnis der Intensität des Lichtes, welches auf ein Netz auffällt, zu der Intensität des durch das Netz durchgehenden Lichtes. Die Zahlen der letzten Zeile entsprechen zwei nebeneinander stehenden Netzen N 1 und N 2. Bei einer solchen Anordnung muß der Koeffizient K_4 dem Produkt der Koeffizienten K_1 und K_2 gleich sein, also $K_4 = K_1 . K_2$. In der Tat ist dies Produkt $= 5{,}75$, und die Messungen gaben für K_4 im Durchschnitt $K_4 = 5{,}92$. Bei den Messungen wurden die Netze in verschiedenen Teilen des Strahlbündels angebracht, ohne daß der Koeffizient K sich merklich änderte.

Diese Messungen zeigen, daß die geschwärzten Netze in der Tat ein sehr passendes ideal-neutrales Absorptionsmittel darstellen im ganzen Bezirk vom sichtbaren bis zum äußersten ultravioletten Lichte. Wir können also den Extinktionskoeffizienten eines solchen Netzes im sichtbaren Gebiet ganz einfach mittels eines gewöhnlichen Photometers bestimmen und diesen Koeffizienten für das ganze Spektrum benutzen. Die

* Gr. Landsberg und A. Predwoditelew, ZS. f. Phys. **31**, 544, 1925.

Möglichkeit, die Netze so auszuwählen, daß der Koeffizient K nur wenig von 1 verschieden ist, gestattet, solche Netze auch für die Vergleichung zweier nur wenig verschiedener Intensitäten anzuwenden, wie es z. B in meiner Arbeit über die molekulare Zerstreuung des Lichtes durchgeführt worden ist *. In den Fällen aber, wenn die scharfe Abbildung der untersuchten Lichtquelle notwendig ist, haben die Netzfilter den Nachteil, die Schärfe des Bildes zu vermindern, wie von W. Wien ** bemerkt worden ist.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik, 25. September 1927.

* Gr. Landsberg, ZS. f. Phys. (noch nicht erschienen).
** W. Wien, Ann. d. Phys. **73**, 499, 1924.

Die Oxydation des Phosphordampfes bei niedrigen Drucken.

Von N. Semenoff in Leningrad.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Oktober 1927.)

Chariton und Walta stellten fest, daß Phosphordampf mit Sauerstoff gar nicht reagiert, wenn der Druck des letzteren unter einen gewissen Wert p_k sinkt. Bodenstein hat in einer kurzen Notiz die Methodik der oben erwähnten Arbeit einer scharfen Kritik unterworfen und die Existenz eines kritischen Druckes als nicht bewiesen in Abrede gestellt. Im vorliegenden Artikel wird zunächst auseinandergesetzt, daß die Existenz eines kritischen Druckes aus der Arbeit von Chariton und Walta auch dann gefolgert werden kann, wenn man Bodensteins Einwendungen gelten läßt; aus letzteren folgt nur, daß die numerischen Resultate für den kritischen Druck durch die angewandte Meßanordnung gefälscht sind. Der Hauptinhalt dieses Artikels betrifft neue Versuche über die Gasreaktion von Phosphor und Sauerstoff, in welchen die frühere, von Bodenstein beanstandete und auch von uns als unbrauchbar erwiesene Anordnung durch eine andere ersetzt ist. Die Existenz des kritischen Druckes glauben wir endgültig nachgewiesen zu haben, und haben auch seinen Wert unter verschiedenen Umständen messen können. Erforscht wurde die Abhängigkeit des kritischen Sauerstoffdruckes p_k: a) vom Drucke des Phosphors (p_{P_4}) b) vom Drucke des beigemischten Argons (P_{Ar}), c) von der Temperatur und, d) vom Durchmesser des Reaktionsgefäßes. Es zeigte sich, daß sich mit der Vergrößerung der Drucke p_{P_4} und p_{Ar} der kritische Druck vermindert; dasselbe geschieht auch bei Vergrößerung des Durchmessers des Gefäßes. Von der Temperatur ist der kritische Druck unabhängig. Die erhaltenen Resultate können auf Grund folgender Vorstellungen qualitativ gedeutet werden: a) Eine unmittelbare Reaktion zwischen den Molekülen P_4 und O_2 ist unmöglich. b) Es reagieren irgendwelche aktiven Moleküle, die ihre Aktivität beim Anstoßen an die Wand des Gefäßes verlieren. c) Die Reaktion hat einen Kettencharakter, verläuft jedoch infolge der kleinen Anzahl der Anfangszentren sehr langsam; unter gewissen Bedingungen kann sie jedoch in einen Explosionsprozeß übergehen, ähnlich dem, wie ihn Christiansen und Kramers berechnet haben.

Chariton und Walta* haben im hiesigen Laboratorium die Oxydation des Phosphors bei niedrigeu Drucken unter folgenden Bedingungen untersucht: Durch ein Haarröhrchen gelangte Sauerstoff in einen vorher gut evakuierten, Phosphor enthaltenden Ballon. Dem Ballon war ein McLeodsches Manometer zugeschaltet, wobei sich zwischen dem Ballon und dem Manometer eine Falle mit flüssiger Luft befand, die das Eindringen des Phosphors in das McLeodsche Manometer und des Quecksilbers in den Ballon verhütete.

Dabei wurden folgende Erscheinungen beobachtet: Das Aufleuchten im Ballon setzte nicht unmittelbar nach dem Beginn des Einströmens des Sauerstoffs aus der Haarröhre ein, sondern erst nach einem bestimmten

* ZS. f. Phys. 39, 547, 1926.

Zeitraum, welcher, je nach der Geschwindigkeit des Einströmens, einige zehntel Sekunden bis zu einigen Minuten betrug. Nach dem ersten Aufleuchten hatte die Erscheinung den Charakter eines stationären Brennens. Das Aufleuchten setzte so scharf ein, daß sich vor dem Moment desselben nicht die geringsten Anzeichen eines Leuchtens bemerkbar machten. Diese Erscheinung trug den Charakter einer Explosion*, die bei einem bestimmten Druck des Sauerstoffs im Gefäß eintrat.

Gleichzeitig maßen die oben erwähnten Autoren vermittelst des Mc Leod das Anwachsen des Druckes vom Moment des Sauerstoffzutritts. Es zeigte sich, daß bis zum Moment des Aufleuchtens der Zuwachs des Sauerstoffdruckes im Gefäß gleichmäßig vor sich ging, als ob der ganze einströmende Sauerstoff in Wirklichkeit gar nicht mit dem Phosphor reagierte. So verläuft der Vorgang bis zum Moment des Aufleuchtens. welcher einem gewissen Drucke P entspricht; von da ab hört jede weitere Erhöhung des Druckes auf, d. h. der ganze fernerhin zuströmende Sauerstoff verbrennt. Während der Zeit der stationären Verbrennung. als auch stundenlang nach Abstellung des Sauerstoffzutritts bleibt der Druck P konstant. Die Autoren nannten diesen Druck einen kritischen oder Restdruck und folgerten daraus, daß bei einem niedrigeren Drucke der Sauerstoff gar nicht oder unmeßbar langsam mit den Phosphordämpfen reagiert. Sobald aber der Druck P erreicht wird, setzt die Reaktion sofort mit großer Reaktionsgeschwindigkeit ein.

Aus weiteren Experimenten ergab sich, daß der Restdruck sich verringert, wenn im Gefäß außer Phosphordämpfen noch Argon vorhanden ist, wobei der kritische Druck P des Sauerstoffs um so geringer ist, je mehr Argon vorhanden ist. Außerdem wurde festgestellt, daß P anwächst, wenn die Temperatur des Ballons mit Phosphor erhöht wird.

Bodenstein hat in dieser Zeitschrift** einen Artikel veröffentlicht, in welchem er behauptet, daß die Resultate der Arbeit*** ganz unerklärlich seien, zum Glück lasse sich jedoch alles durch elementare Fehler in der Methodik des Experimentes erklären. Bodenstein ist der Meinung, daß der im Mc Leod gemessene Druck nichts mit dem Druck des Sauerstoffs im Gefäß zu tun habe, sondern den Druck des Phosphors im Ballon angebe, und zwar aus folgendem Grunde: Zwischen dem Mc Leod und dem Ballon mit Phosphor befindet sich die Falle mit flüssiger Luft,

* Eine ähnliche Erscheinung beobachtete Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 322, 1923; so auch Joubert, Ann. École Normale **3**, 1874.

** M. Bodenstein, ZS. f. Phys. **41**, 548, 1927.

*** Vom Gesichtspunkt der chemischen Kinetik aus betrachtet.

in welcher der Phosphor kondensiert wird; daher herrscht im McLeod und in der Falle ein Sauerstoffdruck, der den Phosphordruck ausgleicht. Mit steigender Temperatur des Ballons wächst der Druck des Phosphors, und daher wächst auch der durch das McLeod angezeigte Druck. In allen Fällen befindet sich im Ballon gar kein Sauerstoff — er reagiert dort vollständig. Das Leuchten beim Einströmen des Argons erklärt sich daraus, daß das Argon, beim Einströmen in das McLeod eindringend, von dort den Sauerstoff in den Ballon hineintreibt. So lautet in der Hauptsache die Notiz Bodensteins. Obgleich in der Grundidee Bodensteins Kritik ohne Zweifel richtig ist, und die in Charitons und Waltas Arbeit gemessenen Drucke daher nicht genau sind, so ist doch Bodensteins Schlußfolgerung über das Fehlen von Anzeichen eines Restdruckes nicht richtig.

Ich will folgende Gründe für diese Behauptung anführen:

1. Bevor der Sauerstoff in das McLeod gelangt, muß er das Gefäß mit Phosphor passieren, und doch sind gar keine Spuren des Leuchtens zu bemerken. Das Aufleuchten ist ein ganz plötzliches und erglüht auf einmal in voller Stärke im ganzen Umfange des Ballons erst nach einer ganz bestimmten Zeit; es muß folglich zugegeben werden, daß für eine Leuchtreaktion ein genau bestimmter kritischer Druck entweder des Sauerstoffs, oder irgendwelcher flüchtiger Produkte der Vereinigung von Phosphor mit Sauerstoff erforderlich ist.

Wenn man die Zufuhr von Sauerstoff (dieses Experiment ist in dem Artikel nicht erwähnt, jedoch von den Autoren ausgeführt worden) einstellt, den Apparat einige Zeit stehenläßt und dann von neuem Sauerstoff hineinströmen läßt, so beginnt das Leuchten momentan, was die Voraussetzung, daß der Restdruck ein Druck irgendwelcher flüchtigen Phosphoroxyde und nicht des Sauerstoffs ist, sehr unwahrscheinlich macht; es befindet sich nämlich, während der Sauerstoffzutritt abgestellt ist, in der Falle flüssige Luft, und die Phosphoroxyde müßten sich mittlerweile kondensiert haben. Schwerlich kann man das Vorhandensein von Phosphoroxyden zugeben, die sich bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht niederschlagen.

Somit folgt aus Charitons und Waltas Experimenten die Tatsache eines Restdruckes unabhängig von der Richtigkeit der Angaben des McLeods.

2. Wenn man den Zufluß des Sauerstoffs einstellt, so verringert sich der Druck im Laufe von vielen Stunden nicht, wie es in Charitons und Waltas Arbeit angegeben ist. Dieser Umstand läßt sich von Bodensteins Standpunkte aus nicht erklären, denn in der Falle, in

welcher der Phosphor sich kondensiert, kommt Sauerstoff in Berührung mit Phosphor, und die Reaktion müßte nach Bodenstein stattfinden.

Die Darstellung im Artikel von Chariton und Walta ist so gedrängt, daß sie die soeben gemachten Bemerkungen für das volle Verständnis der Resultate notwendig macht; mir scheint es aber, daß die angeführten Erwägungen genügen, um die Tatsache des Vorhandenseins eines Restdruckes für unanfechtbar zu halten.

Andererseits ist es zweifellos, daß Bodensteins Ansicht, daß die Anzeigen des McLeod fehlerhaft sind, auch richtig ist. Wenn wir einen Dampfstrom haben, welcher am Ende seiner Bahn kondensiert wird, so wirkt er wie eine Quecksilberstrahlpumpe, welche das Gas aus dem Ballon in das McLeod pumpt.

Jedoch darf man nicht behaupten, daß jeder Druck P des Phosphordampfes im Ballon durch einen ebensolchen Druck P des Sauerstoffs im McLeod ausgeglichen wird. Im Gegenteil, es existiert stets ein gewisses Verhältnis zwischen dem Druck des Gases im Vakuum und im Vorvakuum, und dieses Verhältnis wird kleiner mit der Vergrößerung des Unterschiedes des Dampfdruckes in dem erwärmten Teile der Pumpe und im Kühlraum. Im vorliegenden Falle ist das McLeod das Vorvakuum und der Ballon das Vakuum.

Das Verhältnis zwischen dem Druck P im Vakuum und p im Vorvakuum ist von Gaede* für Quecksilber berechnet.

Nehmen wir an, daß die Konstanten des Phosphors dieselben sind wie die des Quecksilbers, so finden wir, daß bei 16° C der Druck des Sauerstoffs im McLeod ungefähr doppelt so hoch ist wie der des Sauerstoffs im Ballon; bei 46° hingegen ist der Druck des Sauerstoffs im McLeod ungefähr 15mal höher als der im Ballon. (Diese Berechnung hat Chariton in Cambridge gemacht und sie mir zugeschickt.) Somit ergibt sich, daß die von Chariton und Walta gemessenen Restdrucke falsch sind; im besonderen wäre in bezug auf ihre Angaben über den Verlauf des Temperaturganges des Restdruckes das Gegenteil zu erwarten. Andererseits darf man aber, solange das McLeod einen Sauerstoffdruck angibt, nicht behaupten, daß im Ballon sich gar kein Sauerstoff befindet.

Wenn man, nach Bodenstein, das Vorhandensein eines solchen Druckes im Ballon während des Einströmens dadurch erklären kann, daß der in den Ballon eindringende Sauerstoff nicht sofort verbrennt (infolge des nicht genügend schnellen Verdampfens des Phosphors), so erweist

* Ann. d. Phys. 46, 359, 1915.



sich diese Erklärung als offenbar unmöglich, wenn bei abgestelltem Zuströmen des Sauerstoffs das Mc Leod fortwährend einen Druck anzeigt. Obgleich man, wie mir scheint, die Tatsache eines Restdruckes durch die Arbeit von Chariton und Walta als bewiesen annehmen kann, so beschloß ich dennoch, in Erwägung aller oben erwähnten Ungenauigkeiten der Methodik und der Fehlerhaftigkeit der gemessenen Größen, ihre Arbeit zu wiederholen, ohne dabei das Mc Leodsche Manometer als Meßapparat zu benutzen und unter Vermeidung jeder Möglichkeit einer Destillation des Phosphors aus einem Teil des Gefäßes in andere Teile, wie es Bodenstein in seinem Artikel empfiehlt. Bei dieser Gelegenheit erhielt ich eine ganze Reihe neuer Daten über diese merkwürdige Erscheinung. Ich schreite nun zur Beschreibung dieser neuen Experimente, indem ich im voraus bemerke, daß diese Experimente noch nicht beendet sind und im Winter fortgesetzt werden sollen. Ich beschloß trotzdem, alles erhaltene Material zu veröffentlichen, da ich es für notwendig hielt, möglichst schnell Bodensteins Kritik zu beantworten.

1. Erscheinungen bei der Kompression des Gasgemisches im Reaktionsgefäß und im Mc Leod. Vor allen Dingen zeigt sich, daß das Mc Leod als Meßapparat überhaupt nicht brauchbar ist, selbst dann, wenn die Falle mit flüssiger Luft entfernt ist, und also alle Teile der Anordnung sich auf der gleichen Temperatur befinden. In diesem Falle destilliert der Phosphor in das Mc Leod, und beim Steigen des Quecksilbers tritt das Leuchten in diesem ein. Die Ursache dieser Erscheinung ist klar. Bei der Kompression des Sauerstoffs im Mc Leod erhöhen wir ununterbrochen den Druck; sobald er jedoch größer als der Restdruck wird, beginnt die Reaktion der Oxydation des Phosphors, wobei selbstverständlich ein Teil des Sauerstoffs verbrennt (mehr oder weniger, was davon abhängt, wie schnell das Quecksilber steigt). Schon aus diesem Grunde können die Angaben des Mc Leod mit dem Druck des Sauerstoffs im Meßgefäß nichts Gemeinsames haben.

Somit war man genötigt, von der Anwendung des Mc Leod abzustehen.

Das Auftreten von Explosionen beim Komprimieren des Gemisches ist, meiner Meinung nach, ein neuer, überzeugender Beweis für die Existenz eines Restdruckes.

Mit Schalnikoff zusammen führten wir eine Reihe Beobachtungen über diese Erscheinung aus, indem wir den Sauerstoff in einer langen phosphorenthaltenden Röhre, deren Durchmesser ungefähr 2 cm betrug, komprimierten. Anfangs ließen wir in das Gefäß Sauerstoff bis zu solch einem Druck hineinströmen, daß sich in der ganzen Röhre ein Leuchten

bemerkbar machte, dann wurde der Zufluß des Sauerstoffs eingestellt, das Leuchten erlosch, und wir fingen ganz allmählich an, mit Hilfe einer Mikrometerschraube das Quecksilber zu heben, indem wir den Sauerstoff in der Meßröhre komprimierten. Dabei beobachteten wir eine Reihe vollständig deutlicher Explosionen, die nach jeder Hebung des Quecksilbers um 2 mm erfolgten. Solche Explosionen, die sich ganz regelmäßig wiederholten, konnte man bis zu 30 beobachten. Wenn man das Quecksilber bis zu einer beliebigen Höhe „X“ hebt, dann rasch nach unten sinken läßt und wiederum zu heben anfängt, so entsteht die erste Explosion, höher als „X“. Wenn man den Sauerstoff in das Gefäß bei einem niedrigeren als dem kritischen Druck hineinleitet, so muß man, um die erste Explosion zu erhalten, den Sauerstoff bis zum kritischen Druck komprimieren. Der weitere Verlauf dieser Erscheinung bleibt unverändert; bei jeder Hebung um weitere 2 mm beobachtet man eine Explosion. Wenn man das Vorhandensein des Restdruckes anerkennt, so sind diese Experimente leicht zu verstehen.

Zu bemerken ist nur, daß ein gewisses Intervall zwischen den Explosionen darauf hinweist, daß der kritische Druck des Aufleuchtens und der Restdruck einander nicht vollständig gleich sind, sondern letzterer ein wenig kleiner ist.

Unter anderem zeigte sich, daß, wenn man in das Gefäß auf einmal ein ziemlich großes Quantum Sauerstoff hineinläßt und grelles Brennen erhält, nach dem Erlöschen, um die erste Explosion zu erhalten, die Oberfläche des Quecksilbers nicht um 2, sondern um 5 mm gehoben werden muß. Um die weiteren Explosionen zu erhalten, genügen wieder Hebungen um 2 mm. Das bedeutet, daß, je intensiver die Explosion, d. h. je mehr der Druck des Sauerstoffs im ersten Moment den kritischen überwiegt, um so mehr Sauerstoff verbrennt, und um so geringer der Restdruck ist. Dieser Umstand erklärt auch die eigentümlichen Erscheinungen des pulsierenden Leuchtens, über welche ich weiter unten sprechen werde. Um die Frage aufzuklären, ob Sauerstoff bei einem Druck unter dem kritischen wirklich gar nicht reagiert, ließen wir daß Gefäß mehrere Stunden unberührt stehen und schritten erst dann zur Kompression. Es zeigte sich, daß man schon nach sechs bis sieben Stunden den Sauerstoff doppelt so stark komprimieren mußte, um die erste Explosion zu erhalten. Das bedeutet offenbar, daß der Sauerstoff bereits im Laufe von sechs Stunden bis auf die Hälfte reagiert hatte ohne aufzuleuchten. Dieser Versuch steht in offenbarem Widerspruch sowohl zu Charitons und Waltas Experiment, als auch zu den weiter unten angeführten. Das

allmähliche Verschwinden des Sauerstoffs steht in diesem Falle offenbar im Zusammenhang mit der großen Oberfläche des Quecksilbers. Entweder katalysiert sie die Reaktion — oder absorbiert sie den Sauerstoff.

2. Das Hineindringen des Sauerstoffs in ein Gefäß mit Phosphor. Da auf das Mc Leod als Meßapparat verzichtet werden mußte, so wurde statt seiner zur Beobachtung der Druck-Zeitkurven ein Schwefelsäuremanometer benutzt. Die Anordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Die 9 mm breite Röhre *A* wird mittels eines Aggregates von Diffusions-Quecksilberpumpen bis zum Druck 10^{-4} mm evakuiert; dann isoliert ein Quecksilberverschluß die Röhre *A* von der Pumpe und dem Mc Leod (das Quecksilber wird in der Höhe *b* — *b* eingestellt). Nun wird der Hahn *B* geöffnet, und der (vermittelst der Elektrolyse des Wassers gewonnene und nachdem mittels P_2O_5 ausgetrocknete) Sauerstoff gelangt aus dem in der Fig. 1 nicht dargestellten Ballon durch das Kapillarrohr *C* in das Gefäß *A*.

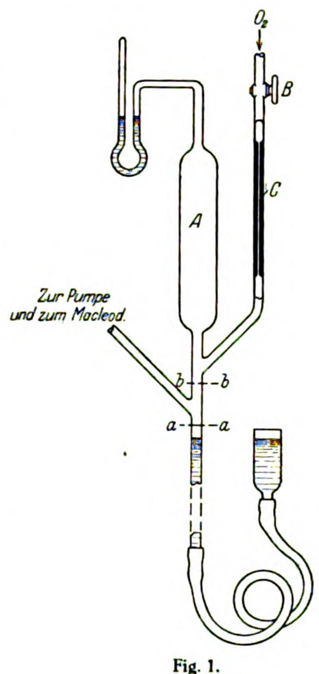


Fig. 1.

Die Geschwindigkeit des Eindringens kann nach Belieben durch den Druck des Sauerstoffs im Vorratsgefäß verändert werden. Das Schwefelsäuremanometer wurde mittels eines Mikroskops abgelesen. 11 Teilstriche seiner Okularskale entsprechen 1 mm Verschiebung des Niveaus in einem Schenkel.

Der Druck nimmt anfangs proportional der verflossenen Zeit zu, dann, nach einem bestimmten Zeitraum, hört das Zunehmen plötzlich auf und von da an bleibt der Druck konstant. Der Übergangsmoment fällt mit dem Moment der Explosion im Gefäß zusammen, d. h. wir erhalten Kurven, welche vollständig analog denen sind, die Chariton und Walta in ihrer Arbeit gefunden haben, obgleich die Genauigkeit eines Schwefelsäuremanometers nicht besonders groß ist (die ganze Druckänderung beträgt 2,5 Skalenteile); dessenungeachtet erhält man recht gute Einströmungskurven. Es werden nämlich die Zeiten des Durchgangs des Meniskus durch die Teilstriche mit einer Stoppuhr beobachtet, wodurch eine befriedigende Genauigkeit erreicht werden konnte. Jedoch kann der Fehler

in der Größe des kritischen Druckes etwa 10 bis 15 % erreichen. Im ganzen wurden zwölf Kurven bei verschiedenster Geschwindigkeit des Einströmens aufgenommen — das Resultat war immer ein und dasselbe. Die Punkte, wo die Kurven ihre Richtung änderten, stimmten stets genau mit den Explosionsmomenten überein. Drei solcher Kurven sind in der Fig. 2 angegeben. Der Explosionsmoment ist durch einen Pfeil gekennzeichnet und wurde durch ein Sonderexperiment bestimmt (da eine Verdunkelung erforderlich ist). Diese Kurven beweisen, daß bis zum Eintreten der Explosion der eindringende Sauerstoff nicht reagiert, dagegen verbrennt der ganze fernerhin zufließende Sauerstoff, sobald das Leuchten auftritt. Um das Leuchten hervorzurufen, ist ein gewisser kritischer Druck des Sauerstoffs erforderlich.

Hier will ich noch ein paar Worte über die Erscheinung des pulsierenden Leuchtens einschalten. Bei einer gewissen Einströmungsgeschwindigkeit (wenn diese nicht sehr gering und auch nicht sehr groß ist) ist das Leuchten nicht beständig — es pulsiert, wobei die Explosionen in Abständen von einer Sekunde nacheinander folgen. Bei solch einem Leuchten pulsiert der Meniskus des Manometers im Takt mit dem Pulsieren des Leuchtens. (Die Amplitude ist sehr gering, sie festzustellen, ist schwer, sie beträgt schätzungsweise 0,1 Skalenteil.) Diese Erscheinung ist leicht zu erklären, wenn man sich der oben erwähnten Angaben über den Unterschied zwischen dem Druck des Aufleuchtens und dem Restdruck entsinnt. Wenn die Geschwindigkeit des Einströmens durch die Kapillare genügend groß ist, um auf einmal eine intensive Explosion hervorzurufen, so fällt der Druck sofort nach der Explosion unter den zur Unterhaltung des Brennens erforderlichen Druck, und das Leuchten erlischt. Der aus der Kapillare eindringende Sauerstoff veranlaßt eine neue Explosion, die wiederum erlischt, usw.

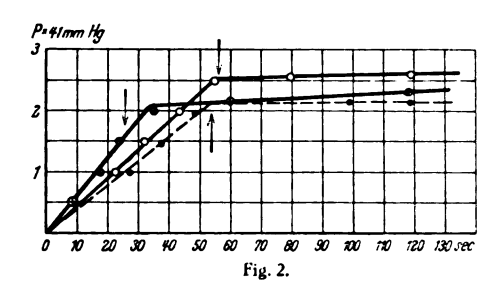


Fig. 2.

Eine ähnliche Erscheinung des Pulsierens, aber schon mit Perioden von mehreren Sekunden, ja sogar bisweilen von einigen zehn Sekunden, kann man beobachten, wenn der Phosphor in einen mit Sauerstoff gefüllten Ballon destilliert. Diese Erscheinung weist darauf hin, daß bei gegebenem Druck des Sauerstoffs ein gewisser kritischer Druck des Phosphors existiert, der eine Reaktion hervorruft.

3. Erfolgt eine Reaktion bei einem Druck, der schwächer als der Restdruck ist? Es war ferner notwendig, sich zu überzeugen, ob die Beobachtungen von Chariton und Walta, daß Sauerstoff im Verlauf von 48 Stunden sich mit Phosphor in gegenseitiger Berührung befinden kann, ohne nur die geringste bemerkbare Reaktion hervorzurufen, richtig ist.

Dazu wurden folgende Experimente in Gefäßen, wie sie in der Fig. 1 dargestellt sind (nur mit einem Hahn, anstatt des Quecksilberverschlusses), ausgeführt. Der Sauerstoff wurde in ein verschlossenes Gefäß so lange hineingetrieben, bis eine Explosion erfolgte (30 bis 40 Sekunden), alsdann wurde das Einströmen des Sauerstoffs eingestellt, und das Gefäß blieb in diesem Zustand eine gewisse Zeit t. Darauf wurde von neuem Sauerstoff hineingetrieben, wobei nach nicht mehr als 1 bis 2 Sekunden nach dem Eindringen des Sauerstoffs in die Kapillare eine Explosion beobachtet wurde. Der Zeitraum t wurde bis 24 Stunden verlängert und immer mit demselben Resultat.

Daraus folgt, daß der Restdruck des Sauerstoffs in einem Phosphor enthaltenden Gefäß im Laufe von 24 Stunden, in vollem Einklang mit den Experimenten von Chariton und Walta, sich nicht im geringsten wahrnehmbar vermindert. Das Gas, welches den Restdruck hervorbringt, kann schwerlich irgend ein Produkt der Oxydation des Phosphors sein, da es sich nicht in der Falle mit flüssiger Luft verdichtet. Dieses wurde auf folgende Art und Weise geprüft: an das Gefäß war eine Falle und ein McLeod angeblasen; ins Gefäß wurde bis zur Explosion Sauerstoff hineingetrieben, alsdann wurde das Eindringen des Sauerstoffs eingestellt. Indem man das Quecksilber im McLeod bis zu einem gewissen Niveau hob, erhielt man in diesem eine grelle Explosion. Die Volumenverkleinerung im McLeod war etwa zehnfach, da der Restdruck im McLeod weit größer war, als im Gefäß, dessen Abmessungen bedeutend größer waren, als der Ballon des McLeod (siehe folgenden Paragraphen). Darauf wurde die Falle mit flüssiger Luft gefüllt und der Versuch nach 15 Minuten wiederholt. Das Auflodern im McLeod erfolgte bei demselben Niveau des Quecksilbers. Dies beweist, daß das Gas im Phosphor enthaltenden Gefäß durch flüssige Luft nicht verdichtet wird und folglich aller Wahrscheinlichkeit nach Sauerstoff ist. Somit haben wir auch in dieser Anordnung die Existenz eines Restdruckes des Sauerstoffs, unter welchem letzerer mit Phosphor wahrnehmbar nicht reagiert, nachgewiesen.

4. Die Abhängigkeit des kritischen Druckes von den Dimensionen des Gefäßes. Schalnikoff entdeckte zufällig, indem

er als Ballon mit Phosphor eine Kugel mit einem Durchmesser von 26 cm nahm, daß der Restdruck in dieser nicht 0,01 mm, sondern 0,0001 mm beträgt; dabei leuchtete nur die Kugel, die zuführenden Röhren ($d = 6$ cm) blieben dunkel. Der Restdruck ergab sich als eine Funktion der Dimensionen des Gefäßes. Diese Abhängigkeit ist so augenscheinlich, daß man sich nur wundern muß, daß Chariton und Walta sie nicht bemerkt haben. Wenn das Gefäß aus breiten und engen Teilen besteht, so leuchtet immer nur die allerbreiteste Stelle. Nur wenn man auf einmal ein großes Quantum Sauerstoff hineintreibt, so daß sein Druck größer ist als der Restdruck, leuchten auch die engeren Teile.

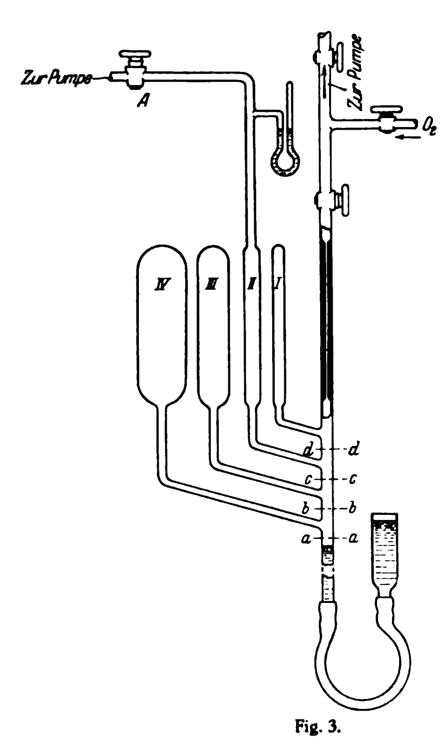


Fig. 3.

Diese Erscheinung habe ich durch folgende Experimente untersucht.

Die vier zylinderförmigen Gefäße I, II, III und IV (Fig. 3) haben alle die gleiche Länge, 10 cm, und innere Durchmesser, 4,6; 9; 20 und 31 mm, und sind so angeordnet, wie es auf der Figur angegeben ist. Man stellt die Zeit des Aufleuchtens fest, d. h. die Zeit, welche zwischen dem Eindringen des Sauerstoffs und der Explosion verläuft, bei geschlossenem Hahn A und bei vier verschiedenen Lagen a, b, c und d des Quecksilberverschlusses, d. h. wenn an die Kapillare alle vier Gefäße angeschlossen sind, oder die ersten drei, oder die ersten zwei, oder das erste allein. Zwischen je zwei Experimenten wird A geöffnet, das Quecksilber fällt bis zum Niveau $a - a$ und das Gas wird bis 10^{-5} mm evakuiert. Jedesmal leuchtet nur das breiteste Gefäß. Der dem Aufleuchten in den breitesten Teilen des Gefäßes entsprechende Druck ist proportional $\frac{t}{\Sigma V}$, wo t die Zeitdauer zwischen dem Einlaß des Sauerstoffs und dem Aufleuchten, ΣV die Volumina der mit der Kapillare verbundenen Gefäße und Röhren sind.

Wir führen die Zeit des Aufleuchtens (t Sek.) in den vier erwähnten Fällen an.

Tabelle 1.

Die an die Kapillare angeschlossenen Gefäße	ΣV (cm³)	Durchmess. des größten Gefäßes (mm)	t beobachtet (Sek.)	t Mittel	$\frac{t}{\Sigma V}$
I + II + III + IV	146	31	52, 52, 51, 49,	51	0,35
I + II + III . . .	59	29	53, 49, 55, 51, 49	51	0,86
I + II	22	9	45, 42, 48, 51, 49	47	2,14
I	4	4,6	25, 20, 25, 24, 22	23	5,75

Die Volumina der Gefäße mit den Zuführungsröhren waren:

4 cm³ 18 cm³ 37 cm³ 87 cm³.

Beim dritten Versuch, wo das zweite Gefäß leuchtete, wurde der Druck mit dem Schwefelsäuremanometer gemessen; er betrug 2,5 Teilstriche der Okularskale. Mit dem spezifischen Gewicht der Schwefelsäure 1,82 berechnet sich der absolute Druck P zu 61×10^{-3} mm Hg, mit einer Genauigkeit von 10 bis 15 %.

Daraus berechnen wir die Abhängigkeit des Druckes, bei welchem das Aufleuchten stattfindet, von dem Durchmesser der Röhre.

Tabelle 2.

d mm	$P \times 10^3$ mm Hg
4,6	169
9	61
20	24
31	9

Die gemessenen Größen des Druckes entsprechen dem Gesetz

$$P_k d^{3/2} = \text{Const.} \tag{I}$$

wie es aus der Fig. 4 zu ersehen ist.

5. Die Abhängigkeit des kritischen Druckes vom Volumen und von der Oberfläche des Gefäßes. Durch einen besonderen Versuch haben wir uns überzeugt, daß bei einem zylindrischen Gefäß eben der Durchmesser und nicht das Volumen für den Wert von P_k wesentlich ist. Dagegen ist bei einer Kugel von demselben Durchmesser der Druck P_k ein anderer. Es wurden zwei zylinderförmige Gefäße mit 20 mm Durchmesser genommen, eins (III) 51 cm, das andere (II) 10 cm lang. Die Volumina dieser Gefäße mit den Zuführungröhren und dem den Phosphor enthaltenden Ansatz betrugen: $V_{III} = 133$ ccm, $V_{II} = 31$ ccm; außerdem wurde noch ein drittes Gefäß (I), eine kleine Kugel von demselben

Durchmesser, 20 mm, der Versuchsanordnung beigefügt; ihr Volumen mit den Zuführungsröhren betrug 8,9 ccm. Bei diesem Versuch haben wir 3 Fälle zu untersuchen: 1. alle drei Gefäße sind mit der Haarröhre, durch welche der Sauerstoff eindringt, verbunden, 2. nur zwei Gefäße II und I, und 3. nur ein Gefäß I.

Im ersten Falle erfolgt die Explosion gleichzeitig in III und II; I bleibt dunkel; im zweiten erfolgt die Explosion in I, II bleibt dunkel.

Tabelle 3.

Gefäße	ΣV ccm	Die Länge des größten Gefäßes cm	t beobachtet	t Mittel	$\frac{t}{\Sigma V}$
I + II + III	173	51	183, 180, 187	183	1,06
I + II	40	10	45, 43, 45	44	1,10
I	8,9	Kugel	15, 12, 12	13	1,46

Im ersten Falle beträgt $\frac{t}{\Sigma V} = 1{,}06$, im zweiten Falle 1,1, im dritten Falle 1,46, d. h. im ersten und zweiten Falle ist der kritische Druck in den Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler ein und derselbe. Die Resultate sind in der Tabelle 3 angegeben.

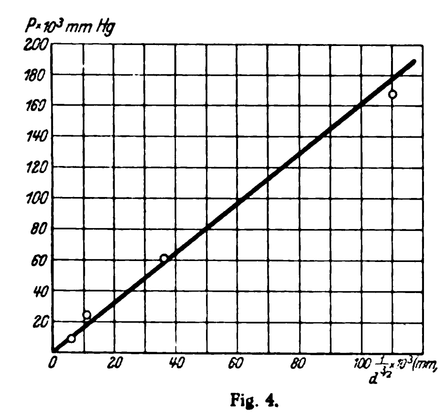


Fig. 4.

Beim Radius 1 cm ist nun das Verhältnis des Volumens zur Oberfläche beim Zylinder gleich 2 und bei der Kugel gleich 3; wie man sieht, stehen die Drucke beim Aufleuchten für den Zylinder und die Kugel ungefähr in demselben Verhältnis.

Ein analoger Versuch wurde mit drei Glaszylindern von gleicher Länge (10 cm) angestellt, von welchen III leer war ($d = 20$ mm), II in den Abmessungen genau mit III übereinstimmte, jedoch dicht mit Stücken einer Glasröhre (jedes 10 mm lang, mit einem Durchmesser von 5,5 mm) angefüllt war, I leer mit einem Durchmesser von 5,5 mm.

Die Volumina waren: $V_{I} = 5$ ccm; $V_{II} = 18{,}5$ ccm und $V_{III} = 28{,}5$ ccm.

Die Resultate des Versuches sind in der Tabelle 4 angegeben, d. h. der Druck des Aufleuchtens ist in einem leeren Gefäße 6 mal kleiner, als

in einem mit Stücken von Glasröhren gefüllten Gefäße, obgleich das Volumen nur ungefähr zweimal größer ist.

Tabelle 4.

Gefäße	ΣV ccm	t beobachtet	t Mittel	$\frac{t}{\Sigma V}$
I + II + III	52	19, 18, 20, 20	19	0.37
I + II	23,5	50, 56, 54, 58	55	2,34
I	5	15, 14, 17, 17	16	3,22

Dagegen erfolgt das Aufleuchten in der kleinen Röhre fast bei demselben Drucke, wie auch im II. Gefäß. Da die lichten Weiten in den Gefäßen II und I in der Hauptsache dieselben sind, die Oberfläche jedoch, im Verhältnis zum Volumen, im II. Gefäß bedeutend entwickelter ist, als in I, so bedeutet das, daß nicht so sehr das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen, als die linearen Abmessungen der leeren Räume oder besser der Abstand zwischen den Wänden die entscheidende Rolle spielt.

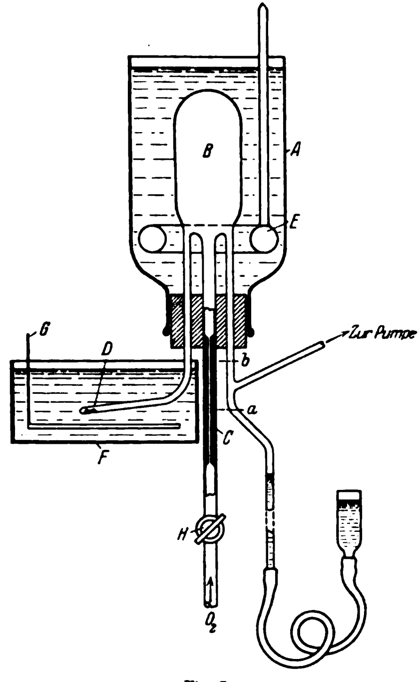


Fig. 5.

6. **Die Abhängigkeit des kritischen Druckes von der Temperatur und dem Druck des Phosphordampfes.** Der Versuch wurde in einem in der Fig. 5 dargestellten Gefäße angestellt. Das Meßgefäß B befand sich in einem mit Wasser gefüllten Behälter. Das Wasser konnte vermittelst einer elektrischen Heizvorrichtung E erwärmt werden, letztere diente gleichzeitig als Rührer. Von dem Gefäß B liefen drei kleine Röhren aus; eine war mit der Kapillare C verbunden, durch welche der Sauerstoff aus dem in Fig. 5 nicht dargestellten Ballon eindrang; die zweite Röhre verband B mit der Diffusionspumpe und dem McLeod, wobei das Gefäß vermittelst eines Quecksilberverschlusses durch Hebung des Quecksilbers bis zum Niveau b von der Verbindung mit der

Pumpe isoliert werden konnte; die dritte Röhre führte zum Ansatz *D* mit Phosphor. Dieser Ansatz tauchte in ein zweites Gefäß (Wanne *F*) mit Wasser, welches ebenfalls vermittelst einer Heizvorrichtung erwärmt werden konnte. Die Temperatur T_0 des Wassers in dem Behälter *A* und die Temperatur *T* in der Wanne wurde durch ein Thermometer bestimmt. Gemessen wurde der Zeitraum *t* zwischen dem Beginn des Sauerstoffzutrittes in das Gefäß *B* und dem Moment der Explosion (Aufleuchten). Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt: während der einen war die Temperatur der Wanne *T*, also der Druck des Phosphordampfes, konstant, während die Temperatur des Versuchsballons T_0 immer höher als *T* war. Bei der anderen Versuchsreihe wurde umgekehrt T_0 konstant gehalten, während der Dampfdruck durch Änderung von *T* in gewissen Grenzen variiert wurde. Dabei war natürlich *T* niemals höher als T_0.

Auf diese Art und Weise wurden die Experimente beständig im überhitzten Dampfe ausgeführt, wobei man getrennt die Abhängigkeit des kritischen Druckes von der Temperatur und dem Druck des Phosphordampfes erforschen konnte.

Erste Versuchsreihe: Die Temperatur des Ansatzes mit Phosphor $T = 17^0$ C, die Temperatur T_0 des Gefäßes wird geändert. Bei verschiedenen T_0 wurden folgende Zeiten für das Aufleuchten gemessen.

Erste Reihe.
Tabelle 5.

T_0	*t* in Sekunden				*t* Mittel
17	44	46			45
21	44	44	38	44	43
25	46	46	45	45	45
32	40	44	35		40
38	38	37			38

Zweite Reihe *.
Tabelle 6.

T_0	*t*
18	15
19	17
28	17
28	17
31	18
46	21
46	19,5
50	22

Aus diesen Zahlen schließen wir, daß der kritische Druck, welcher proportional *t* ist, bei konstanter Dampfdichte des Phosphors von der Temperatur nicht abhängt.

Zweite Versuchsreihe: Die Temperatur des Gefäßes $A : T_0 = 39^0$ C, die Temperatur *T* der Wanne *F* wird geändert.

---

* Die beiden Serien beziehen sich auf verschiedene Einströmungsgeschwindigkeiten.

Der Druck P_{P_4} des Phosphors ist aus dem Werke von Dunoyer, „Technique du Vide“, entnommen.

Erste Reihe.

Tabelle 7.

T_0	T	t in Sekunden	t Mittel	P_{P_4} 10^3 mm Hg
39	35	11, 10,5	11	100
	26	13,5, 13,3	13,5	52
	25	15, 14, 15	15	50
	20	17, 18,5, 19	18	35
	12	27, 27,5	27	20

Zweite Reihe.

Tabelle 8.

T_0	T	t in Sekunden	t Mittel	P_{P_4} 10^3 mm Hg
41	16	18, 17, 15, 17	17	26
37	22	13 12, 13	13	40
39	32	10 10, 10	10	86
41	36	8,5 8, 7	5,5	106

Wie aus der Fig. 6 zu ersehen ist, läßt sich die Beziehung zwischen t und P_{P_4}, oder, da ja t mit P_k proportional ist, die Beziehung zwischen P_k und P_{P_4} durch die Formel

$$t\sqrt{P_{P_4}} = \text{const. bzw. } P_k\sqrt{P_{P_4}} = \text{const.} \qquad \text{(II)}$$

darstellen. Die Reduktion der Resultate der zweiten Reihe wurde so vorgenommen, daß der Punkt $T = 16^0$ mit dem entsprechenden Punkte der für die erste Reihe gezeichneten Kurve zur Koinzidenz gebracht wurde, und daraus der Reduktionsfaktor für alle übrigen Zahlen der zweiten Reihe bestimmt wurde.

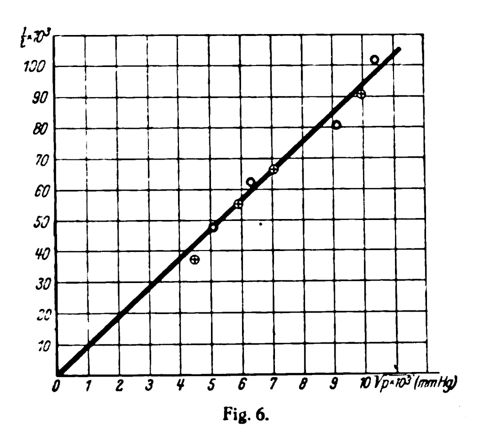


Fig. 6.

7. **Die Abhängigkeit des kritischen Druckes vom Zusatz von Argon zum Phosphordampf.** Das zylindrische Gefäß ($d = 8$ bis 9 mm), welches mit einem Schwefelsäuremanometer versehen war, wurde zunächst mit Argon (welches bis 10% Stickstoff enthielt) bis zu einem bestimmten, mit dem McLeod gemessenen Drucke gefüllt; darauf wurde vermittelst eines Quecksilberverschlusses das Gefäß vom McLeod abgeschaltet und in der üblichen Anordnung der Zeitpunkt des Aufleuchtens t gemessen.

Die Abhängigkeit der Zeit t des Aufleuchtens von dem Drucke des Argons bei gegebener Dampfdichte des Phosphors (16^0 C $P_{P_4} = 25 \times 10^{-3}$ mm Hg) ist aus der Kurve Fig. 7 zu ersehen. Die Punkte stellen die Resultate der Einzelversuche dar. Um die Zeitangaben in

dem Partialdruck des Sauerstoffs in 10^{-3} mm Hg überzuführen, muß man die Ordinaten ungefähr verdoppeln, da nach den Angaben des Schwefelsäuremanometers der kritische Druck bei Abwesenheit des Argons

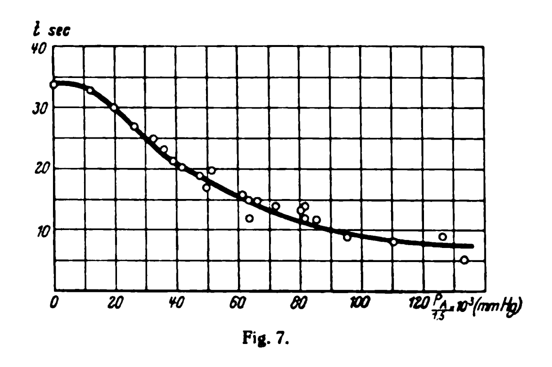


Fig. 7.

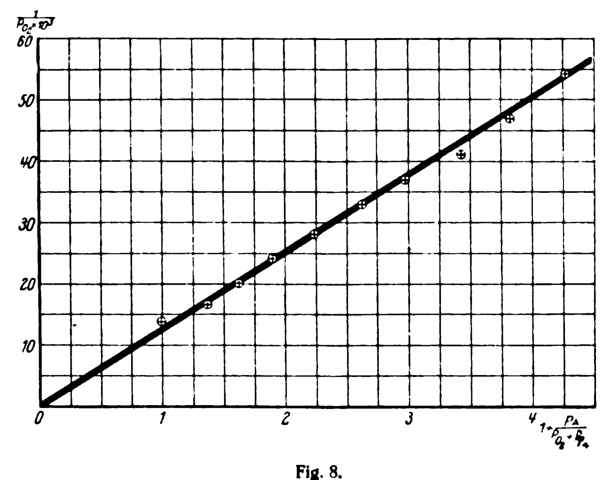


Fig. 8.

65×10^{-3} mm Hg betrug, die entsprechende Zeit t aber, wie aus der Figur zu ersehen, 34 Sekunden war. Wie Fig. 8 zeigt, läßt sich die Beziehung zwischen den Drucken der Komponenten des Gemisches und dem kritischen Drucke durch die Formel

$$P_k\left(1 + \frac{P_A}{P_k + P_{P_4}}\right) = \text{const} \quad \text{(III)}$$

sehr genau ausdrücken *.

* Als die vorliegende Arbeit schon abgeschlossen und niedergeschrieben war, bekam Schalnikoff neue Resultate mit großen sphärischen Gefäßen. Bei seinen Experimenten wurde der Sauerstoffdruck in folgender Weise gemessen. Erst wurde

Schlußfolgerungen.

Wir fassen unsere Ergebnisse in folgende Behauptungen zusammen:

1. Phosphor und Sauerstoff reagieren gar nicht miteinander, oder reagieren unmeßbar langsam, wenn der Druck eines der Bestandteile unter einem bestimmten kritischen Drucke liegt.

2. Dieser kritische Druck ist von dem Abstand zwischen den Wänden des Gefäßes abhängig und nimmt bei der Vergrößerung desselben rasch ab. Es scheint, daß erst bei unendlich großen Dimensionen des Gefäßes die Reaktion bei beliebig kleinem Druck eines der reagierenden Bestandteile erfolgen könne.

3. Die Beimischung eines neutralen Gases (Argon) wirkt ebenso, wie die Vergrößerung der Dimensionen des Gefäßes: mit der Vergrößerung des Argondruckes nimmt (bei konstantem Phosphordruck) der kritische Druck des Sauerstoffs ab.

---

das ganze Gefäß sehr gut evakuiert. Darauf wurde die Geschwindigkeit des Eindringens des Sauerstoffs durch die Kapillare bei verschiedenen Drucken in dem Vorratsgefäß mit Sauerstoff mittels eines McLeod gemessen. Der Anstieg des Druckes mit der Zeit war durchaus geradlinig und für dieselbe Kapillare vollständig reproduzierbar. Dann wurde der Phosphor in das Gefäß hineingebracht; letzteres wurde mittels einer Diffusion-Hochvakuumpumpe bis zu einem Druck von etwa 10^{-5} mm Hg evakuiert, und endlich wurde der Sauerstoff eingelassen. Da die Geschwindigkeit des Eindringens schon vorher gemessen war, konnte man den kritischen Druck genau aus der bis zum Aufleuchten verflossenen Zeit berechnen. Folgende Resultate wurden erhalten:

Tabelle 9.

Durchmesser des Gefäßes (d) in cm	Kritischer Druck p_k des Sauerstoffs	$p_k d^2$
6	$5,27 \times 10^{-3}$	190
13,4	$1,16 \times 10^{-3}$	209
18,1	$0,61 \times 10^{-3}$	200

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, können die Resultate durch die Beziehung $p_k d^2 = \text{const}$ dargestellt werden. Wegen der immerhin geringen Genauigkeit, namentlich der früheren Messungen, welche die Beziehung $p_k d^{3/2} = \text{const}$ ergeben haben, wollen wir auf diesen Unterschied kein großes Gewicht legen. In diesen Versuchen wurde noch eine wichtige Eigenschaft des Vorganges festgestellt, daß nämlich bei der Oxydation des Phosphordampfes das Leuchten nicht nur an der inneren Wand des Gefäßes, sondern im ganzen Volumen des letzten stattfindet. Man beobachtet nämlich, daß die Intensität des Leuchtens am größten in der Mitte ist, wenn man also längs eines Durchmessers blickt; zum Rande sinkt die Intensität bis auf Null ab. Es wurden ferner an die Glaskugel zwei Röhren diametral entgegengesetzt angeblasen; wegen ihres geringen Durchmessers blieben sie selbst während des Leuchtens vollkommen dunkel, während bei der Längsdurchsicht das im Innern des Gefäßes stattfindende Leuchten in voller Intensität zu sehen war.

4. Die Vergrößerung des Druckes einer der Komponenten verringert den kritischen Druck der anderen.

Wir legen kein großes Gewicht auf die Exaktheit der ermittelten quantitativen Gesetzmäßigkeiten (Gesetze I und II), doch glauben wir, daß die soeben in den vier Punkten der Zusammenfassung formulierten qualitativen Resultate unbedingt richtig sind.

Daraus kann man folgendes über den Charakter der Reaktion zwischen Phosphor und Sauerstoff schließen:

I. Die Oberfläche des Gefäßes „vergiftet“ die Reaktion, indem sie offenbar ihre aktiven Zentren absorbiert. Je länger die Zeit ist, welche die aktive Molekel braucht, um bis zur Wand des Gefäßes zu gelangen, desto geringer muß der vergiftende Einfluß der Wand sein. Die Vergrößerung des Abstandes zwischen den Wänden des Gefäßes oder die Beimischung eines neutralen Gases erschwert den aktiven Molekülen den Zugang zu den Wänden und vergrößert dadurch die Wahrscheinlichkeit, daß das aktive Molekül eine Reaktion auslöst, bevor seine Aktivierung von der Wand vernichtet wird.

II. Die Reaktion sehen wir als eine kettenartige an: durch die Wärmebewegung werden gewisse aktivierte Angangszentren geschaffen; jedes von ihnen kann entweder eine Reaktion (oder eine Reihe von Reaktionen) veranlassen, welche durch Stöße zweiter Art neue Zentren derselben Art in vergrößerter Anzahl liefert, oder aber sowohl durch einen Zusammenstoß mit der Wand, als auch vielleicht durch andersartige Zusammenstöße oder Strahlung im Innern des Gefäßes vernichtet werden. Wenn die Wahrscheinlichkeit der Desaktivierung genügend groß ist, so daß die Ausbeute an neuen Zentren im statistischen Mittel nicht größer als Eins ist, so geht eine langsame Reaktion vor sich, deren Geschwindigkeit durch die Nachlieferung der primären Zentren bestimmt wird. Die Wahrscheinlichkeit der Desaktivierung hängt von verschiedenen Umständen (Drucke der Komponenten, Beschaffenheit und Druck der Beimischungen, Entfernung der Wände usw.) in kontinuierlicher Weise ab; sobald aber der Wert erreicht wird, bei welchem die oben erwähnte Ausbeute den Wert Eins erreicht und überschreitet, so beginnt die Zahl der aktiven Zentren mit der Zeit anzuwachsen und die Reaktion geht explosionsartig vor sich. Derartige Vorstellungen wurden schon von Christiansen und Cramers* entwickelt.

* ZS. f. phys. Chem. **104**, 451, 1923.

Um diese Verhältnisse an einem Beispiel zu illustrieren, wollen wir die Rechnung auf Grund einiger Annahmen über den Mechanismus der Reaktion des Phosphors mit dem Sauerstoff durchführen, wobei wir nicht behaupten wollen, daß diese Annahmen in Wirklichkeit zutreffend sind. Ferner werden wir die Rechnung angenähert ausführen, da eine genaue Berechnung sehr schwierig und wegen der Unsicherheit der Annahmen auch unnötig wäre.

Wir nehmen an:

1. Die aktiven Zentren der Reaktion sind Sauerstoffatome (O).
2. Diese Zentren erscheinen:

a) Infolge spontaner Dissoziation der Moleküle O_2. Die Zahl der auf diese Art und Weise in der Zeiteinheit entstandenen Zentren (n_0) kann beliebig klein sein.

b) Als Resultat von Zusammenstößen zweiter Art zwischen den Reaktionsprodukten, die noch nicht Zeit gefunden haben, ihre Energie weiterzugeben, und den Molekülen des Sauerstoffs. Hierbei nehmen wir an, daß bei einem Zusammenstoß eines angeregten Moleküls des Reaktionsprodukts mit einem Sauerstoffmolekül O_2 letzteres dissoziiert wird, bei einem Zusammenstoß mit einer Phosphormolekel P_4 jedoch verliert das angeregte Molekül einfach seine Energie. Um ein deutliches Bild zu erhalten, wollen wir folgendes Schema für die Reaktion annehmen:

$$1.\quad O + P_4 = P_4O' \begin{cases} P_4O' + O_2 = P_4O + O + O\,(a) \\ P_4O' + P_4 = P_4O + P_4\,(b). \end{cases}$$

$$2.\quad P_4O + O_2 = P_4O_2 + O.$$

$$3.\quad P_4O_2 + O_2 = P_4O_4' \begin{cases} P_4O_4' + O_2 = P_4O_4 + O + O\,(a) \\ P_4O_4' + P_4 = P_4O_4 + P_4\,(b). \end{cases}$$

$$4.\quad P_4O_4 + O_2 = P_4O_6'.$$

. . . .

$$6.\quad P_4O_8 + O_2 = P_4O_{10}' \begin{cases} P_4O_{10}' + O_2 = P_4O_{10} + O + O\,(a) \\ P_4O_{10}' + P_4 = P_4O_{10} + P_4\,(b). \end{cases}$$

Hier sind mit dem Zeichen ′ die Moleküle versehen, welche sofort nach ihrer Bildung überschüssige Energie haben.

Alle Glieder der Reaktion gehen nach demselben Schema vor sich, mit Ausnahme der Reaktion 2, welche dazu eingeführt ist, um zu den Molekülen mit einer geraden Zahl Sauerstoffatomen überzugehen. Aus unserem Schema ersehen wir, daß ein O-Zentrum höchstens 11 neue O-Zentren in dem Falle liefert, daß jedesmal die Zwischenreaktionen nach (a) verlaufen. In Wirklichkeit können sie aber auch nach (b) verlaufen.

Die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes mit O_2 ist offenbar gleich $\alpha = \frac{p_{O_2}}{p_{P_4} + p_{O_2}}$, wo p_{O_2} der Druck des O_2 und p_{P_4} der Druck des P_4 ist.

Eine einfache Rechnung zeigt, daß die mittlere Anzahl der neuen O-Zentren, welche auf jede Reaktion $P_4 + O = P_4O'$ kommen, $1 + 10\alpha$ beträgt. Die 1 rührt davon her, daß bei der Reaktion $P_4O + O_2 = P_4O_2 + O$ jedesmal ein neues O erzeugt wird, während bei den anderen fünf Reaktionen zwei neue O mit der Wahrscheinlichkeit α entstehen.

Wir versuchen nun, eine Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit aufzustellen, in der Voraussetzung, daß die Reaktion stationär verläuft, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit zeitlich konstant bleibt. Es wird sich zeigen, daß die Lösung dieser Gleichung unter gewissen Bedingungen möglich ist; den Grenzfall, wo die Gleichung versagt, sehen wir als Kennzeichen des Eintretens der Explosion an, weil dort die bei der Aufstellung der Gleichung als konstant betrachtete Reaktionsgeschwindigkeit unendlich groß wird.

Es sei also N die Zahl der primären Reaktionen $O + P_4 = P_4O'$ in der Zeiteinheit; dann ist die Zahl der neu entstehenden O-Zentren durch Stöße zweiter Art (im Verlauf der Kette) gleich $N(1 + 10\alpha)$. Mit den spontan entstehenden primären Zentren, n_0 in der Sekunde, erhalten wir im ganzen: $n_0 + (1 + 10\alpha)N$ neue Zentren in der Zeiteinheit.

Andererseits verschwinden in der Zeiteinheit die O-Zentren zum Teil daher, weil eben N primäre Reaktionen stattfinden, bei welchen je ein O vernichtet wird, und zum Teil, weil eine gewisse Anzahl von der Wand absorbiert wird. Für ein im Innern des Gefäßes frei gewordenes O bestehen nach unserem Schema nur diese zwei Möglichkeiten; bezeichnen wir daher durch A die Wahrscheinlichkeit, daß es auf seinem Wege durch das Gasgemisch von einem P_4 abgefangen wird, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß es bis an die Wand gelangt, gleich $1 - A$. Da nun die Zahl der erstgenannten Prozesse in der Zeiteinheit N ist, so ist die Zahl der an der Wand absorbierten Zentren gleich $\frac{N}{A}(1 - A)$, und die Gesamtzahl der verschwindenden O-Zentren gleich $\frac{N}{A}$.

Soll der ganze Prozeß stationär sein, so muß die Gleichung

$$n_0 + (1 + 10\alpha)N - \frac{N}{A} = 0$$

erfüllt sein, welche aussagt, daß die Zahl der verschwindenden der Zahl der neuentstehenden O-Zentren gleich ist. Hieraus erhalten wir:

$$N = \frac{n_0 A}{1 - A(1 + 10\alpha)}.$$

Da die Dissoziationsgeschwindigkeit des spontanen Zerfalls der Sauerstoffmoleküle n_0 außerordentlich klein ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit N auch sehr klein sein, solange die Ungleichung:

$$A(1 + 10\alpha) < 1$$

gilt. Je kleiner n_0 ist, um so schroffer und plötzlicher wächst aber N an, sobald der Ausdruck $A\,(1 + 10\alpha)$ sich dem kritischen Werte 1 nähert. Bei diesem Werte erhalten wir $N = \infty$, d. h. die Reaktion kann nicht stationär vor sich gehen, es setzt die Explosion ein. Wir wollen versuchen, die Größe A durch die Partialdrucke der Komponenten des Gasgemisches und durch die Gefäßdimensionen auszudrücken, wobei wir eine Reihe von vereinfachenden Annahmen machen werden. Wenn ein O-Zentrum von seinem Entstehungsort in gerader Linie eine Strecke x zurückgelegt hat und sich mit der Geschwindigkeit c bewegt, so braucht es dazu, nach einer Formel von Smoluchowski im Mittel eine Zeit

$$t = \frac{3\pi x^2}{4\lambda c},$$

während welcher es eine wirkliche Weglänge ct durchläuft und eine Zahl von Zusammenstößen $n = \frac{ct}{\lambda}$ erleidet. Nehmen wir an, daß im Gasgemisch außer O_2 und P_4 noch Argon enthalten ist, so ist die Zahl der Zusammenstöße mit P_4

$$\nu = n \frac{p_{P_4}}{p_{P_4} + p_{O_2} + p_{Ar}}.$$

Nehmen wir den Durchmesser der verschiedenen Moleküle als gleich an, so ist λ dem Gesamtdruck umgekehrt proportional, d. h.

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{p_{P_4} + p_{O_2} + p_{Ar}},$$

wo λ_0 die freie Weglänge bei einem Drucke von 1 mm Hg bedeutet, wenn die Drucke in Millimeter Hg gemessen werden. Setzt man die Ausdrücke für n und λ in die Formel für ν ein, so erhält man

$$\nu = \frac{3\pi . x^2}{4 . \lambda_0^2} (p_{P_4} + p_{O_2} + p_{Ar})\, p_{P_4}.$$

In grober Annäherung wollen wir nun annehmen, daß der Weg, den die O-Zentren bis zur Wand eines zylindrischen Gefäßes zu durchlaufen

haben, im Mittel gleich $d/2$ ist. Dann erhalten wir für die Zahl der Zusammenstöße, welche ein O-Zentrum auf seinem Wege bis zur Wand mit den P_4-Molekeln erfährt, den Ausdruck:

$$\nu = \frac{3\pi}{16} \cdot \frac{d^2}{\lambda_0^2} (p_{P_4} + p_{O_2} + p_{Ar}) p_{P_4}\text{*},$$

falls es den ganzen Weg ohne mit P_4 zu reagieren beschreibt.

Die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem einmaligen Zusammenstoß des O mit dem P_4 eine Reaktion stattfindet, setzen wir gleich γ: die Wahrscheinlichkeit, daß auf dem ganzen Wege, bei ν Zusammenstößen, keine Reaktion stattfindet, ist offenbar $(1-\gamma)^\nu$ und die Wahrscheinlichkeit, daß eine Reaktion stattfindet:

$$A = 1 - (1-\gamma)^\nu = \nu\gamma - \frac{\nu(\nu-1)}{1.2}\gamma^2 + \cdots$$

Wenn wir voraussetzen, daß ν bedeutend kleiner ist als $1/\gamma$, so können wir in erster Näherung:

$$A = \nu\gamma$$

setzen.

Jetzt können wir die Gleichung für den kritischen Grenzfall voll ausschreiben:

$$1 = A(1 + 10\alpha) = \frac{3\pi}{16} \cdot \frac{d^2}{\lambda_0^2} (p_{P_4} + p_{O_2} + p_{Ar}) p_{P_4} \left(1 + \frac{10 p_{O_2}}{p_{O_2} + p_{P_4}}\right).$$

Hierzu bemerken wir folgendes: Ist das Gefäß unendlich groß, so ist die mittlere Wahrscheinlichkeit des Erreichens der Wand $(1-\gamma)^\nu$ offenbar gleich Null, also $A = 1$. Daher lautet die kritische Bedingung

$$1 + 10\alpha = 1 \quad \text{oder} \quad \alpha = 0;$$

das besagt, daß die explosive Reaktion bei jedem noch so kleinen Drucke p_{O_2} vor sich gehen wird **.

Ist α nicht zu klein, d. h. tritt die Explosion bei einem kritischen Drucke des O_2 ein, für welchen z. B.

$$\alpha = \frac{p_{O_2}}{p_{O_2} + p_{P_4}} = 0{,}5$$

* Diese Zahl schwankt bei unseren Versuchen etwa zwischen 10 und 50.

** Dies Resultat ist eine Folge zweier Eigentümlichkeiten unseres Schemas: daß nämlich jede Reaktionskette mindestens ein O liefert (Reaktion 2 des Schemas) als auch der Annahme, daß die O-Zentren nur an der Wand für die Fortsetzung der Reaktion unbrauchbar gemacht werden. Die Rekombinationsgeschwindigkeit der O-Atome zu O_2-Molekülen haben wir wegen der bei der stationären Reaktion äußerst geringen Zahl der O-Zentren als quadratisch vernachlässigt.

ist, so folgt aus den Gleichungen:

$$A = \nu\gamma = \frac{1}{1 + 10\alpha} = \frac{1}{6},$$

daß die Vernachlässigung von $^1/_2 \nu^2 \gamma^2$ gegenüber $\nu\gamma$ einen Fehler von 8% ausmacht.

Die erhaltene Gleichung läßt sich auf die Gestalt

$$p_{P_4}(11\, p_{O_2} + p_{P_4})\left(1 + \frac{p_{Ar}}{p_{O_2} + p_{P_4}}\right) d^2 = \text{const}$$

bringen. Ist p_{P_4} bedeutend kleiner als $11\, p_{O_2}$, so gibt näherungsweise

$$p_{P_4} \cdot p_{O_2}\left(1 + \frac{p_{Ar}}{p_{O_2} + p_{P_4}}\right) d^2 = \text{const.}$$

Diese Relation gibt den allgemeinen Charakter der experimentell gefundenen Beziehung:

$$p_{O_2}\sqrt{p_{P_4}}\left(1 + \frac{p_{Ar}}{p_{O_2} + p_{P_4}}\right) d^{3/2} = \text{const}$$

einigermaßen befriedigend wieder, so daß wir glauben, daß die wesentlichen Züge unseres Schemas, nämlich die Einleitung der Reaktion durch besondere aktive Zentren, ihr Kettencharakter und die vergiftende Wirkung der Wand in Wirklichkeit zutreffen, und die Eigentümlichkeiten der beobachteten Erscheinungen jedenfalls qualitativ verständlich machen. Daß die Reaktion durch besondere aktive Zentren eingeleitet wird und die unmittelbare Reaktion $P_4 + O_2$ unmöglich ist, folgt auch aus den Versuchen von Backer*, welcher festgestellt hat, daß bei vollständiger Abwesenheit von Feuchtigkeit der Phosphor mit dem Sauerstoff überhaupt nicht reagiert.

Zum Schluß möchte ich meinen aufrichtigen Dank Herrn M. W. Poljakow für seine Assistenz bei der Ausführung der Experimente und Herrn Prof. V. Bursian für die freundliche Hilfe bei der Abfassung des theoretischen Teiles der Arbeit aussprechen.

Leningrad, Physik.-Technisches Röntgeninstitut, Sept. 1927.

* Backer, Phil. Trans. 1888.

Über die Abweichungen vom Moseleyschen Gesetz.

Von **V. Dolejšek** in Prag.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Oktober 1927.)

Es werden empirische Gleichungen aufgestellt, durch welche man den Verlauf der $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ Werte der Röntgenlinien und Niveaus als Funktion der Ordnungszahl genau für gewisse analoge Elemente darstellen kann. — Die Abweichungen der gemessenen Werte für die übrigen Elemente von den berechneten haben einen periodischen Charakter. — Es wird festgestellt, das gewissen gemessenen Werten, die sich nicht in den erwähnten regelmäßigen Verlauf der Abweichungen einordnen lassen, keine Realität zukommt.

Die Beziehungen zwischen dem periodischen System der Elemente und der Systematik der Röntgenterme sind durch Auftreten gewisser Unregelmäßigkeiten in dem Gesetz von Moseley in dieser Zeitschrift von Bohr und Coster* nachgewiesen und durch Ausbreitung der inneren Elektronengruppen im Atom nach der Bohrschen Theorie gedeutet worden.

Auch bei den Röntgenlinien, wo erwähnte Unregelmäßigkeiten zu klein werden, um auf diese Weise direkt verfolgt werden zu können, haben Siegbahn und Ray**, Thoraeus*** und Leide**** indirekt (durch das Verhalten der Dubletts) ähnliche Beziehungen entdeckt.

Nach Bohr und Coster treten in dem sonst regelmäßigen Verlauf des Moseleyschen Gesetzes eigentümliche Unregelmäßigkeiten auf an den Stellen des periodischen Systems, an welchen eine innere Gruppe der Elektronen sich in stufenweiser Ausbildung befindet. Der Verlauf der Niveaus wird durch das Moseleysche Gesetz immer regelmäßig über ein Gebiet zwischen bestimmten Elementen verfolgt. Bei den betreffenden Elementen treten gewisse Knicke auf z. B. in der Umgebung der Eisengruppe, der Palladiumgruppe, der Familie der seltenen Erden und der Platingruppe.

Bei der Darstellung nach Bohr und Coster[1] sieht man die Knicke besonders gut bei den höheren Niveaus. Die L-Niveaus zeigen schon kleinere Knicke als die M- und N-Niveaus, bei dem K-Niveau sieht man,

* N. Bohr und D. Coster, ZS. f. Phys. **12**, 342, 1923.

** M. Siegbahn und B. B. Ray, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **18**, Nr. 19, 1924; Phil. Mag. **49**, 168, Januar 1925.

*** Thoraeus, Phil. Mag. **1**, 312, Februar, **2**, 1007, November 1926.

**** A. Leide, Untersuchungen über Röntgenspektra, Dissertation Lund 1925.

wie Bohr uud Coster bemerken, nur einen kleinen Knick. Die Ursache, daß die Knicke bei den N-Niveaus größer erscheinen als bei den L- und K-Niveaus, ist die, daß die Werte der K-Niveaus größer und die gleich großen Abweichungen dagegen prozentuell kleiner sind, und deshalb auch kleiner erscheinen.

Daher kann man besonders gut die Unregelmäßigkeiten bei den leichteren Elementen und bei den höheren Niveaus verfolgen, wie es Coster und Mulder in der neuen Arbeit machen*. Um auch bei den höheren Elementen und bei den höheren Niveaus die Identifizierung zu bestimmen und den Charakter der Abweichungen (wie z. B. die Regelmäßigkeit und Plötzlichkeit) besser zu prüfen, habe ich statt der linearen Abhängigkeit von der Kernladungszahl die Abhängigkeit höheren Grades eingeführt in der Form

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = a + bN + cN^2 + dN^3,$$

wobei N die Atomnummer bedeutet und a, b, c, d empirisch bestimmte Koeffizienten sind.

Diese Abhängigkeit (in quadratischer Form) ist von Siegbahn und Dolejšek** benutzt worden, um die Genauigkeit der Werte der Linie $K\beta_1$ einer Gruppe von Elementen zu kontrollieren. Es zeigt sich, daß man durch die empirische Gleichung (zweiten oder dritten Grades) den Verlauf der Frequenzwerte aller Niveaus und Linien nicht nur einer bestimmten Gruppe von Elementen, sondern aller gemessenen Elemente des periodischen Systems darstellen kann. Diese Darstellung ist möglich $\left(\text{sowohl in } \sqrt{\frac{\nu}{R}} \text{ als auch in } \frac{\nu}{R}\right)$, indem man den Verlauf entweder in den Fehlergrenzen anschaulich macht oder so, daß die Abweichungen der gemessenen Werte von der glatten Kurve keinen systematischen Gang und nur kleine Schwankungen aufweisen.

Besonders an den K- und L-Linien läßt sich mit einigen neuen Messungen deutlich zeigen, wie sich der Verlauf durch die glatte Kurve darstellen läßt und wie sich die Unregelmäßigkeiten in dem Verlaufe äußern.

Wie erwähnt***, ist es möglich, den Verlauf der Werte der $L\alpha_1$-Linie im Gebiet aller gemessenen Elemente durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = a + bN + cN^2 + dN^3,$$

wobei $a = -2{,}059$, $b = 0{,}3513$, $c = 0{,}00017$, $d = 0$ ist.

* D. Coster und F. P. Mulder, ZS. f. Phys. **38**, 264, 1926.

** M. Siegbahn und V. Dolejšek, ZS. f. Phys. **10**, 159, 1922.

*** V. Dolejšek, C. R. **184**, 964, 1927.

Mit Hilfe dieser Gleichung und dieser empirisch bestimmten Koeffizienten bekommt man die glatte Kurve der einzelnen Werte, welche man dann mit den experimentellen Daten vergleichen kann. Wie man bemerkt, zeigt sich bei dem Vergleich kein systematischer Gang der Abweichungen zwischen den gemessenen Werten und den berechneten aus dem Verlauf der glatten Kurve. Es bleiben aber kleine, deutliche periodische Schwankungen übrig, welche auf äußere Einflüsse, wie z. B. den Einfluß der Periodizität auf die Werte der Linien, hinweisen. Denn die übriggebliebenen Abweichungen von der glatten Kurve (obzwar nicht groß) zeigen eine deutliche Regelmäßigkeit in der Abhängigkeit von der Atomnummer. Es treten maximale Abweichungen z. B. in der Umgebung der Edelgase auf. Das erste solche Maximum, welches kaum über der Fehlergrenze liegt, ist bei der Atomnummer 36, das zweite ziemlich größere in der Umgebung der Atomnummer 54, das dritte größte bei 86. Außerdem sind bei dieser Darstellung in der Umgebung der durch die Bohrsche Theorie ausgezeichneten Elemente (Atomnummer 28, 46 — die Hälfte der kleinen Periode — und bei Atomnummer 78 — die Hälfte der großen Periode) die Abweichungen gleich Null. Diese regelmäßigen, periodisch schwankenden Abweichungen, welche man wegen ihres erwähnten Charakters vom eigentlichen Verlauf der Linie gänzlich unterscheiden muß, werde ich hier Periodizitätsschwankungen nennen. Die Größe dieser Schwankungen bei den Linien ist jedoch so klein, daß sie bisher der direkten Beobachtung entgingen oder auch an einigen Stellen in die Fehlergrenze eingerechnet wurden. Um die Realität dieser Abweichungen zu vergegenwärtigen, ist es nötig, die Meßgenauigkeit der einzelnen Werte zu betrachten. Als Werte der Linien sind womöglich Präzisionsdaten aus der Siegbahnschen Schule (Coster, Hjalmar, Leide, Thoraeus und Dolejšek), sowie der anderen Autoren zum Vergleich genommen. Bei einigen Elementen, wo Unsicherheit besteht, habe ich die Linien neu gemessen.

Über den Charakter der Schwankungen kann man sich am besten aus der graphischen Darstellung eine Vorstellung machen, wo die Abweichungen der Werte von der glatten Kurve (das sind die Periodizitätsschwankungen) als eine Funktion der Atomnummer aufgetragen sind (Fig. 1). Aus dieser Figur ist ersichtlich, wie die einzelnen Abweichungen periodisch um die glatte Kurve verteilt sind. Der Verlauf ist in diesem Falle nach dem Prinzip dargestellt, daß die Abweichungen von der glatten Kurve — wie schon bemerkt — so klein als möglich zu gestalten sind und keinen systematischen Gang aufweisen (Kurve *a*).

Es ist aber auch möglich, die Koeffizienten der Gleichung etwas umzuändern, so daß die Kurve derart verläuft, daß in der Umgebung einiger Elemente, z. B. der Edelgase, die Abweichungen kein Maximum darstellen, sondern gleich Null sind (Fig. 1, Kurve *b*). In letzterem Falle würde die betreffende Gleichung dem Zustande der Edelgase eher entsprechen. Dann können die periodischen Schwankungen so gedeutet werden, daß die bei den übrigen Elementen hinzutretenden Elektronen in ihren Bahnen nicht gleich fest gebunden sind, wie dies bei den Edelgasen der Fall ist. Die Koeffizienten der Kurve *b* sind in diesem Beispiel etwa dieselben wie die in der Fig. 1 aufgetragenen und für die Kurve *a* gültigen. (Es ändert sich nur z. B. der Koeffizient *b* um 0,0003.) Die Genauigkeit der Koeffizienten ist nicht durch diese Zahl gegeben, sondern durch die Genauigkeit der Bestimmung der Werte der Elemente, durch welche der Verlauf gehen soll.

Den kleinen übriggebliebenen unregelmäßigen Abweichungen von den periodischen Abweichungen kann man leider keine Realität zuschreiben,

L_{α_1}

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = a + bN + cN^2 \qquad \Delta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \sqrt{\frac{\nu}{R}}_{cal} - \sqrt{\frac{\nu}{R}}_{tab}$$

$a = -2{,}030 - 0{,}029 = -2{,}059;\ b = +0{,}3513;\ c = +0{,}00017$

Fig. 1.

was sicher für eine stufenweise Ausbildung der Elektronenschalen sehr wichtig wäre. Davon habe ich mich überzeugt durch Messungen an einigen Elementen (z. B. Atomnummer 72, 74, 82) oder durch Vergleich mit den verschiedenen neueren Daten. So zeigen bei Tantal (Atomnummer 73) alle neuen Werte der Linien von I. Wennerlöf* (auch in dem in dieser Arbeit benutzten Maßstabe) fast keine unregelmäßigen Schwankungen mehr, ebenso wie die Werte von Friman** und Coster***. Die sonst bestehenden Einflüsse, wie z. B. die Änderung der Wellenlänge der Linien infolge der chemischen Bindung, liegen, wie ersichtlich ist, innerhalb der Grenzen dieser unregelmäßigen Abweichungen. Bei einigen

* J. Wennerlöf, ZS. f. Phys. **41**, 524, 1927.
** E. Friman, ebenda **39**, 813, 1926.
*** D. Coster, Phil. Mag. **46**, 956, 1923.

schwächeren bzw. mit kleinerer Genauigkeit gemessenen Linien sind auch die bei anderen Linien sichtbaren regelmäßigen Schwankungen kleiner als die Fehlergrenze. Der Verlauf ist bei diesen Linien durch die erwähnte Gleichung innerhalb der Fehlergrenzen gut darstellbar (Fig. 2). Die Eindeutigkeit des Verlaufs ist wie bei anderen Linien durch die Größe der Fehlergrenzen der Linienwerte gebildet. Daß die Periodizitätsschwankungen also nur in dem Falle festgestellt werden können, wenn sie die Fehlergrenze übersteigen, sieht man aus der graphischen Darstellung dieser Linie Ll (Fig. 2). Bei dieser Linie möchte ich noch auf

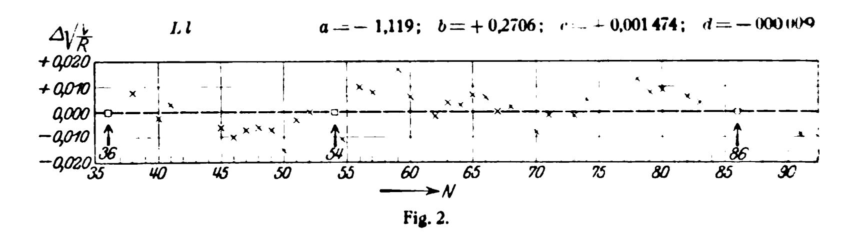


Fig. 2.

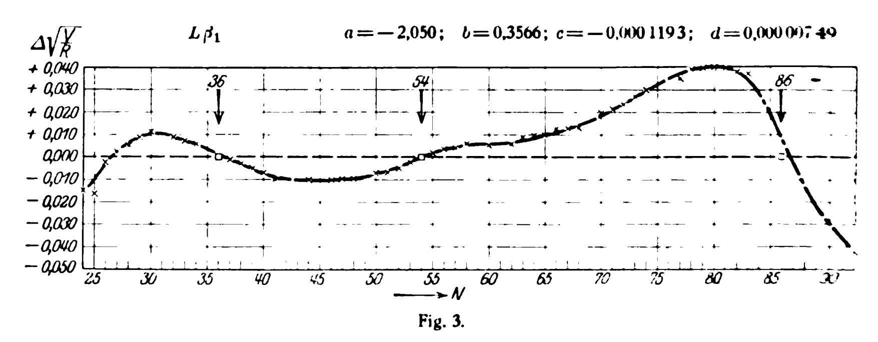


Fig. 3.

die unregelmäßigen Abweichungen aufmerksam machen; denn die Grenze der unregelmäßigen Abweichungen scheint bei dieser Linie größer zu sein, als man nach der Genauigkeit erwarten kann. Es hat den Anschein, daß diese an einigen Stellen großen, sonst unter die Beobachtungsfehler gerechneten Differenzen in höherem Maße der chemischen Verbindung zuzuschreiben sind*, als es bei den anderen Linien der Fall ist. Experimentell ist es mir aber nicht gelungen, diese Abhängigkeit zu beweisen. Ebenso wie bei der $L\alpha_1$-Linie treten auch bei der $L\beta_1$-Linie einiger Elemente unregelmäßige Abweichungen auf, welchen aber nach den Messungen im Einklang mit neuen Arbeiten keine Realität zuzuschreiben

* M. Siegbahn und B. Ray, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **18**, Nr. 19, 1924; Phil. Mag. **49**, 168, Januar 1925; E. Böcklin, ZS. f. Phys. **33**, 547, 1925.

ist*. Aus der graphischen Darstellung der Linie $L\beta_1$ (Fig. 3) sieht man weiter, daß sich auch bei dieser Linie die Abweichungen als Variationen von dem glatten Verlauf bei den Edelgasen an den von Bohr und Coster gefundenen und gedeuteten Stellen erwiesen haben. (Bei den Elementen 29, 46, 72, 78.) Dasselbe gilt auch für die K-Linien, bei welchen sich wegen ihrer großen Genauigkeit und dank den neuen Präzisionsdaten von A. Larsson und G. Kellström** die Regelmäßigkeit und Glattheit der Schwankungen besonders gut äußert.

Auch bei der Linie $L\eta$ (bei welcher die Schwankungen eine Symmetrie um das Element Atom-Nr. 59 herum aufweisen) verhalten sich die Variationen ähnlich, wie man aus den graphischen Darstellungen sehen kann. Die Genauigkeit bei dieser Linie reicht jedoch nicht hin, um die Stellen der Periodizitätsschwankungen besser beurteilen zu können (Fig. 4).

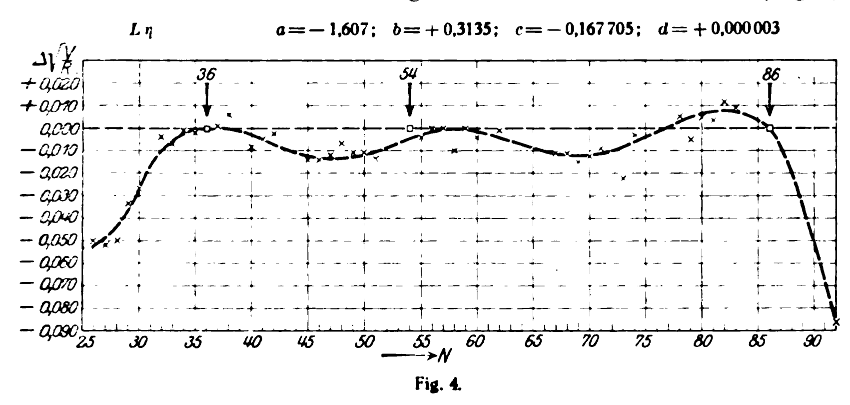


Fig. 4.

Alle diese Variationen in dem glatten Verlauf stehen im Einklang mit den Änderungen der Differenzen der von Siegbahn und Ray***, Leide und Thoraeus gefundenen Dublettlinien. Wie Thoraeus**** nachgewiesen hat, zeigt sich in der Differenz der Wellenlängen $\Delta\lambda$ der Linien $L\alpha_2 - L\beta_1$ eine plötzliche Änderung in der Gruppe der ferromagnetischen Elemente. An derselben Stelle ergab sich dieselbe Änderung bei der Differenz der Linien $Ll - L\eta$ bzw. bei der Differenz der bezüglichen Niveaus. Ein ganz analoges Verhalten fanden schon früher Siegbahn und Ray in der Differenz der Dubletts $K\alpha_1 - K\alpha_2$. Auch Leide†, welcher den Bereich

* Im Druck.

** A. Larsson, ZS. f. Phys. **35**, 406, 1926; **41**, 507, 1927; G. Kellström, ebenda **41**, 516, 1927.

*** Siehe Anmerkung auf S. 136.

**** R. Thoraeus, l. c.

† A. Leide, l. c.

der gemessenen Linien in der K-Serie auf die höheren Elemente erweiterte, weist bei bestimmten Elementen die Änderung des Verlaufs der Differenzen $K\alpha_2 - K\alpha_1$ nach. Daß bei den Doubletts (außer den Änderungen bei leichten Elementen) die regelmäßigen Periodizitätsschwankungen auftreten, welche sonst großer Ungenauigkeit zugeschrieben wurden, wird in einer anderen Arbeit gezeigt werden.

Hier will ich nur bemerken, daß die aus den experimentellen Daten theoretisch nach A. Sommerfeld* berechneten Werte der Dubletts, welche keinen systematischen Gang aufweisen, als Funktion der Atom-

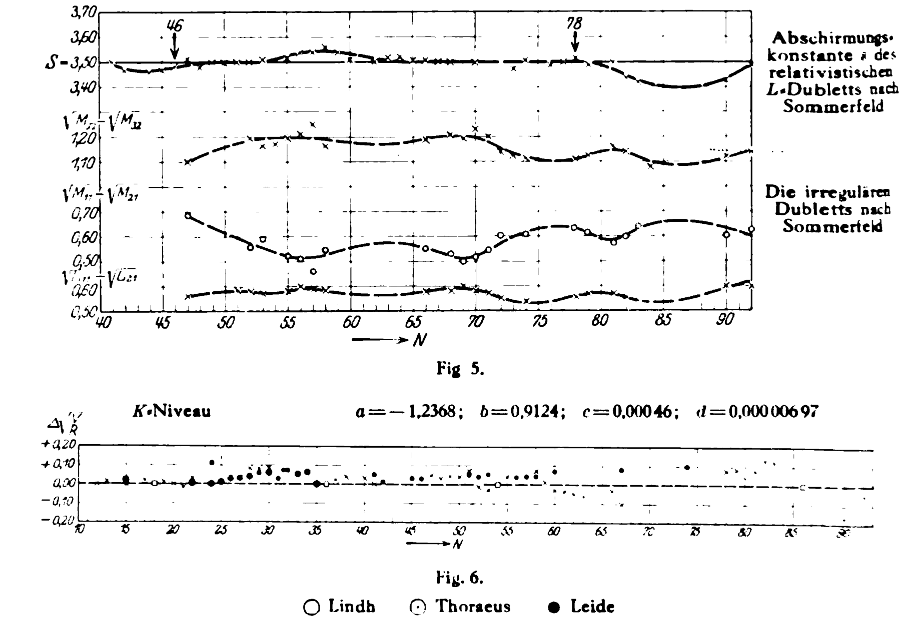


Fig 5.

Fig. 6.

nummer aufgetragen, auch die Periodizitätsschwankungen ergeben, wie man sich aus der Fig. 5 überzeugen kann.

Daß die Vermutung richtig ist, daß die Periodizitätsschwankungen nicht zu dem eigentlichen Verlauf gehören, der durch die erwähnte Gleichung dargestellt werden kann, ist auch aus dem Beispiel des Verlaufs der Werte der K-Niveaus ersichtlich. Aus der Fig. 6 der K-Niveaus sieht man dieselben Periodizitätsabweichungen wie bei den Linien. Diese Periodizitätsschwankungen, wie auch die Fehlergrenzen sind jedoch viel

* A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl. (Die Werte der Dubletts in Fig. 5 sind dem zitierten Buch entnommen.)

größer als die bei den Linien angeführten. Denn wegen ihrer Größe und wegen der geringeren Genauigkeit der Niveauwerte sind diese in 10 mal verkleinertem Maßstabe aufgetragen als bei den Linien, und doch sind sie merkbar. Vielmehr sind auch hier die Periodizitätsschwankungen keine plötzlichen Knicke, sondern allmähliche Änderungen ähnlich denen bei den Linien.

Auch der Verlauf der höheren Niveauwerte, welche man in genügend großem Maßstabe direkt aufzeichnen kann, zeigt gleiche Periodizitätsschwankungen. Über diese Erscheinung in den L-M-Niveaus wird in einer Arbeit von Pestrecov berichtet werden.

Aus dem bisher bearbeiteten Material ergab sich beim Prüfen der verschiedenen Methoden zur empirischen Darstellung des Verlaufs (wobei am häufigsten die graphische Methode angewandt wurde), daß außer der Möglichkeit der Genauigkeitskontrolle durch die Abweichungen vom glatten Verlauf auch die Stellen der Maxima der Periodizitätsschwankungen und der Koeffizienten in ziemlich hohem Maße eindeutig bestimmt sind.

Die erwähnte empirische Gleichung könnte auch in der Form:

$$\frac{\nu}{R} = \sum k_n (N - a_n)^n$$

geschrieben werden, wo $n = 1, 2, 3$ und a die Bedeutung der Abschirmungskonstante hat.

Wie schon allgemein bemerkt wurde, zeigte sich beim Vergleich der Gleichungen für den Verlauf der Linienwerte mit denen für den Verlauf der Niveauwerte, daß die Gleichungen für die Linienwerte einfacher sind als für die Niveauwerte, und außerdem, daß die Periodizitätsschwankungen bei den Linien bedeutend kleiner sind als bei den Niveaus. Diese Tatsache tritt deutlich in der M- und N-Serie hervor. So lassen sich z. B. die Hauptlinien der M-Serie, $M\alpha_1$, $M\beta_1$, $M\gamma_1$, für alle bisher gemessenen Elemente mit Hilfe der linearen Gleichung ausdrücken*

$$\sqrt{\frac{\nu}{R_{M\alpha_1}}} = 0{,}2135\,(N - 20{,}5),$$

$$\sqrt{\frac{\nu}{R_{M\beta_1}}} = 0{,}224\,(N - 22),$$

$$\sqrt{\frac{\nu}{R_{M\gamma_1}}} = 0{,}2195\,(N - 18{,}2).$$

* V. Dolejšek, C. R. **184**, 1118, 1927.

Der Verlauf aller dieser Linien in den Werten $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ ist also ein linearer. Ebenso verhält es sich mit den Linienwerten der *N*-Serie. Der Verlauf der Linie $N_7 P_1$ und der Linie $N_7 P_2$ läßt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$\sqrt{\frac{\nu}{R_{N_7 P_2}}} = 0{,}211\,(N - 43), \quad \sqrt{\frac{\nu}{R_{N_7 P_1}}} = 0{,}215\,(N - 44{,}5).$$

Vergleichen wir nun in den Frequenzen diese Gleichungen für den Verlauf der bezüglichen Niveaus, zwischen welchen eine Linie entsteht, so erhalten wir (in Frequenzen) nach dem Schema von Bohr und Coster aus der Differenz der betreffenden Gleichungen der Niveaus die Gleichung für den Verlauf der Frequenzen dieser entsprechenden Linie. Daraus ergibt sich eine interessante Beziehung: Obzwar die Koeffizienten des Verlaufs der ν/R-Werte für alle *M*- und *N*-Niveaus bisher noch nicht definitiv berechnet sind, läßt sich dennoch bereits feststellen, daß der Verlauf keines der beiden Niveaus so einfach ist wie der der dazugehörigen Linie. Die beiden Niveaus, zwischen welchen die Linie entsteht, müssen also in ihrem Verlauf eine gewisse Ähnlichkeit haben.

Wir können daher einen Beitrag zu dem Kombinationsprinzip in der Weise formulieren*, daß: eine Linie entsteht durch den Übergang nur zwischen zwei solchen Niveaus, welche eine Analogie in ihrer Gestalt zeigen derart, daß die zwischen ihnen entstandene Linie den möglichst einfachsten Verlauf hat. Man sieht dies außer an der erwähnten *M*-Linie auch an den beiden Linien der *N*-Serie, für welche die Messungen für drei Elemente vorliegen. Es läßt sich an den *N*-Linien vielmehr umgekehrt zeigen, daß die Feststellung des linearen Verlaufs der *N*-Linien eine Bestätigung für die Richtigkeit der Voraussetzung bedeutet, die ich bei der Ergänzung der Identifizierung der Linien aus der *N*-Serie — in einer Veröffentlichung in dieser Zeitschrift — gemacht habe**. Diese ergänzende Identifizierung war das ursprüngliche Ziel dieser Arbeit, und die Untersuchungen darüber werden hier fortgesetzt.

Außer der angeführten Analogie des Verlaufs der Niveaus, welche auf die Entstehung der Linie von Einfluß ist, zeigt sich, daß die Analogie der in Kombination tretenden Niveaus auch durch die Verwandtschaft der Periodizitätsschwankungen der Niveaus beeinflußt wird. Denn aus allen

* V. Dolejšek, l. c.
** ZS. f. Phys. **21**, 111, 1924.

bisherigen Fällen ergibt sich, daß die Periodizitätsschwankungen der Niveauwerte sich mit den Linien vermindern oder auch fast ganz verschwinden, so daß sie auch bei einer größeren Genauigkeit der Linien nicht mehr zu beobachten sind.

Vergleichen wir endlich den Verlauf und die Periodizitätsschwankungen der Niveaus untereinander, so ergibt sich die Möglichkeit, durch Darstellung des Verlaufs der Linien (z. B. bei den Edelgasen) das Moseleysche Gesetz in der Form der erwähnten Gleichung auch in den optischen Spektren zu verfolgen, wo man für die Periodizitätsschwankungen große Werte erwarten kann.

Prag, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Versuch einer Erweiterung der Hertzschen Theorie des Stoßes auf plastische Körper.

Von **Theodor Pöschl** in Prag.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1927.)

Der beim Stoß von plastischen Körpern auftretende Abplattungswiderstand wird als eine Funktion der Geschwindigkeit angesetzt und als zusätzliches Glied in die von Hertz benutzte Bewegungsgleichung eingeführt. Ausführung der Integration für eine quadratische Abhängigkeit dieses Widerstandes von der Geschwindigkeit.

Abgesehen von der elementaren oder klassischen Theorie des Stoßes, hat man auf zweierlei Weise versucht, den beim Zusammentreffen von Körpern auftretenden Vorgang theoretisch zu erforschen — in beiden Fällen beziehen sich die Betrachtungen auf den vollkommen elastischen Stoß. Die eine dieser Theorien, die „Wellentheorie des Stoßes", stammt von F. Neumann und B. de Saint-Venant und betrachtet die elastischen Schwingungen, die beim Aufeinandertreffen zweier Körper, die meist von zylindrischer Form angenommen werden, auftreten. Die zweite, von H. Hertz herrührende, bestimmt die beim Stoß auftretende Abplattung und die zu ihrer Ausbildung (und Rückbildung) notwendige Zeit; sie sei hier kurz als „Abplattungstheorie" bezeichnet. Die erste ergibt für die Geschwindigkeiten nach dem Stoß nur bei gleich langen Stäben befriedigende, bei verschieden langen Stäben dagegen von den Beobachtungen stark abweichende Ergebnisse, so zwar, daß die Beobachtungen von der alten, elementaren Stoßtheorie weit besser dargestellt werden als von ihr. Auch bezüglich der Stoßdauer (Dauer der Berührung unter Druck) liefert sie Werte, die von den Ergebnissen der Versuche stark abweichen.

Weit günstiger liegen die Verhältnisse für die Abplattungstheorie, die auch bezüglich der Stoßdauer für vollkommen elastische Körper (z. B. Stahl) sehr gut stimmt, während die an plastischen Körpern (wie Blei, Zink, Ton u. dgl.) gemachten Beobachtungen von ihr in keiner Weise wiedergegeben werden. Hält man sich die Voraussetzungen dieser Theorie, insbesondere die der vollkommenen Elastizität, vor Augen, so kann dies nicht überraschen; es entsteht jedoch die Aufgabe, die Theorie so zu erweitern, daß sie auch diesen Fall, der sich also dem sogenannten physikalischen oder unelastischen Stoße nähert, theoretisch erfaßt. Der folgende

Ansatz, den der Verfasser gelegentlich der Ausarbeitung seines Artikels über die Theorie des Stoßes für den VI. Band des von Geiger und Scheel herausgegebenen „Handbuches der Physik" untersucht hat, möge als Anregung für eine solche Theorie angesehen werden.

Die folgenden Betrachtungen gehen von der Annahme aus, daß die beiden aufeinanderstoßenden plastischen Körper der mit der Abplattung einhergehenden Annäherung mit einem Widerstand entgegenwirken, der von der relativen Geschwindigkeit (v) abhängen soll. Es wird demgemäß die von Hertz benutzte Bewegungsgleichung durch ein von der Geschwindigkeit abhängiges Glied erweitert, das den Einfluß des inneren Widerstandes der Körper auf den Stoßvorgang zur Geltung bringt. Die einfachste Annahme, an die man dabei denken wird, ist die, diesen Widerstand der ersten oder einer anderen Potenz der relativen Geschwindigkeit proportional zu setzen, mit der sich die Körper bei der Abplattung einander nähern. Mit Rücksicht auf die Ausführbarkeit der Integration liegt es nahe, für diesen Widerstand eine quadratische Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit anzunehmen, also die Bewegungsgleichung in der Form anzusetzen:

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} \pm \frac{\lambda}{2}\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2 = -\frac{k}{2}\cdot\xi^{3/2}, \tag{1}$$

wobei λ und k Konstante sind und das obere Vorzeichen für den Hingang (Zusammmendrückung), das untere für den Rückgang (Ausdehnung, Restitution) Geltung haben soll. Setzt man darin in üblicher Weise $d\xi/dt = v$ und betrachtet v als Funktion von ξ, so folgt:

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = \frac{dv}{dt} = \frac{dv}{d\xi}\cdot\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{2}\frac{dv^2}{d\xi},$$

und die Gleichung (1) nimmt die Form an:

$$\frac{dv^2}{\lambda\, d\xi} \pm v^2 = -\frac{k}{\lambda}\cdot\xi^{3/2}. \tag{2}$$

Wir setzen nun weiter $\lambda\xi = x$, $v^2/V_0^2 = V^2$, wobei V_0 wieder die Relativgeschwindigkeit der Körper bis zum Beginn der Berührung bezeichnet, und erhalten

$$\frac{dV^2}{dx} \pm V^2 = -\frac{k}{\lambda^{5/2}V_0^2}\cdot x^{3/2}, \tag{3}$$

so daß das ganze Problem von dem einzigen Parameter

$$\frac{k}{\lambda^{5/2}V_0^2}$$

abhängig wird, der hier als reiner Zahlenfaktor erscheint und die dimensionslose Kennzahl des Problems darstellt.

Bei fehlenden Widerständen schreibt sich die Bewegungsgleichung unter Anwendung derselben Bezeichnungen in der Form

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d^2 \xi}{dt^2} = -\frac{k}{2} \xi^{3/2} \tag{4}$$

und ergibt durch Integration

$$\frac{v^2}{V_0^2} - 1 = V^2 - 1 = -\frac{2k}{5 V_0^2} \cdot \xi^{5/2} = -\frac{2k}{5 V_0^2 \lambda_0^{5/2}} x^{5/2} = -x^{5/2}, \tag{5}$$

worin $\lambda_0 \xi = x$, $\lambda_0^{5/2} = 2k/5 V_0^2$ gesetzt ist und $1/\lambda_0$ als Vergleichslänge erscheint. Es ist jedoch zu bemerken — was auch in anderen ähnlichen Fällen eintritt —, daß diese Lösung nicht für $\lambda \to 0$ aus der Lösung der allgemeinen Differentialgleichung (3) hervorgeht.

Die Differentialgleichung (3) nimmt damit die Form an:

$$\frac{d V^2}{dx} \pm V^2 = -\frac{5}{2} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^{5/2} \cdot x^{3/2}. \tag{6}$$

Zur angenäherten Integration dieser Gleichung setzen wir die Reihenentwicklung an:

$$V^2 = e^{\mp x} + A_5 x^{5/2} + A_7 x^{7/2} + \cdots,$$

wobei über die Konstante in dem ersten Gliede, welches der Lösung der homogenen Gleichung entspricht, so verfügt ist, daß für $x = 0$: $v = V_0$: $V = 1$ entsteht. Nach Einführung in die Differentialgleichung (6) ergibt sich durch Vergleichung der Beiwerte

$$V^2 = e^{\mp x} - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^{5/2} x^{3/2} \left[1 \mp \frac{2}{7} x \begin{smallmatrix}+\\+\end{smallmatrix} \frac{2}{7} \cdot \frac{2}{9} x^2 \mp \frac{2}{7} \cdot \frac{2}{9} \cdot \frac{2}{11} x^3 \begin{smallmatrix}+\\+\end{smallmatrix} \cdots \right]. \tag{7}$$

Die hier auftretende Reihe ist sehr gut konvergent, so daß wenige Glieder zur angenäherten Darstellung des Vorgangs genügen.

Um den Stoßvorgang im einzelnen zu verfolgen, denken wir uns die $V^2 - x$-Linie in einem Koordinatensystem aufgetragen (Fig. 1). Für die Phase der Zusammendrückung hat man die Linie von $V^2 = 1$ ausgehend soweit zu führen, bis $V^2 = 0$ geworden ist, in welchem Punkte die größte Zusammendrückung (x_1) erreicht ist. Die für den Rückgang geltende Kurve, die sich wegen des veränderten Vorzeichens von V^2 in Gleichung (6) von jener verschieden herausstellt, ist jedoch nur so weit zu verfolgen, bis $d V^2/du = 0$ geworden ist und die relative Geschwindigkeit in den Wert V' übergeht, der nach Beendigung des Stoßvorgangs Geltung hat. Man erkennt, daß nur ein Teil der Zusammendrückung

zurückgebildet wird. Der andere Teil x' von x_1 ist als bleibende (plastische) Formänderung nach dem Stoß anzusprechen. Aus der $V^2 - x$-Linie kann man für diesen ganzen Vorgang eine $V - x$- und weiter eine $1/V - x$-Linie zeichnen, und erhält die gesamte Stoßzeit gemäß der Gleichung

$$\mathfrak{T} = \int_{(0)}^{(1)} \frac{dx}{V} + \int_{(1)}^{(2)} \frac{dx}{V}, \tag{8}$$

die ebenfalls in jedem einzelnen Falle graphisch ausgewertet werden kann. In Fig. 1 sind die Kurven für $\lambda_0/\lambda = 0, {}^1/_2, 1, 2$ eingetragen, die

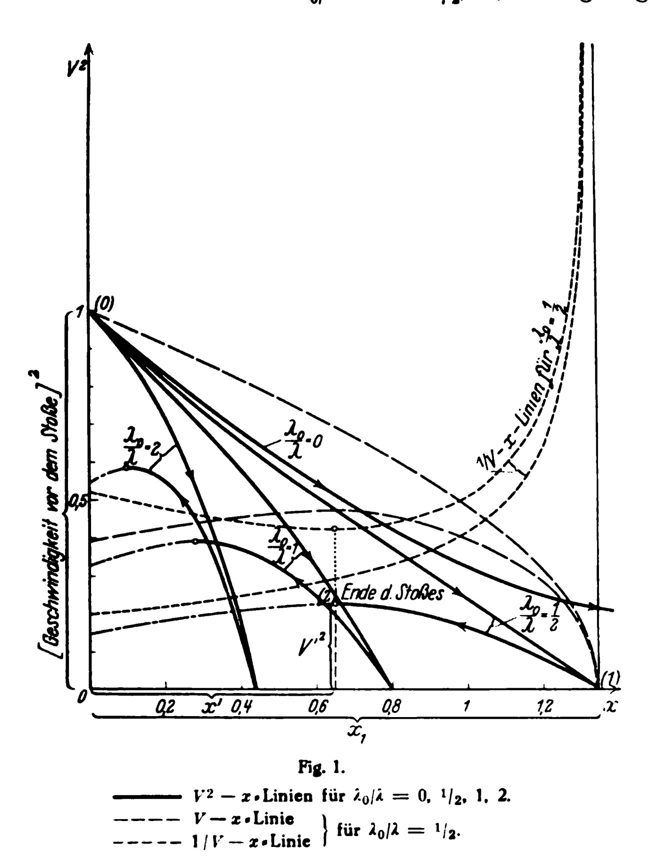


Fig. 1.

———— $V^2 - x$-Linien für $\lambda_0/\lambda = 0, {}^1/_2, 1, 2$.
– – – – $V - x$-Linie
- - - - - $1/V - x$-Linie } für $\lambda_0/\lambda = {}^1/_2$.

„Zeiten" $\mathfrak{T}$ in der angegebenen Weise ermittelt, und in Fig. 2 ist überdies $\mathfrak{T}$ in Abhängigkeit von λ_0/λ aufgetragen. Für $\lambda = \infty$, also $\lambda_0/\lambda = 0$, verläuft die Kurve gemäß der Gleichung $V^2 = e^{-x}$ (siehe Fig. 1) ins

Unendliche und ergibt $\mathfrak{T} = \infty$; es ist dann so, als ob die Körper ohne Wirkung der elastischen Kraft durcheinander hindurchgehen würden.

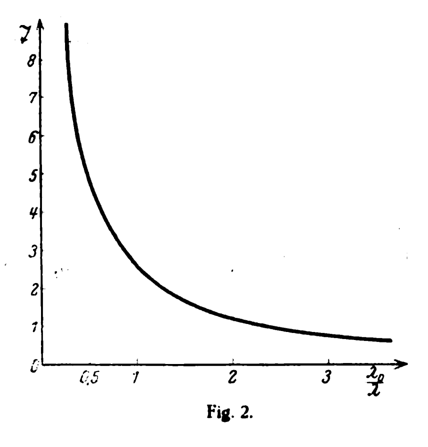


Fig. 2.

Die wirkliche Stoßzeit in Sekunden ist gegeben durch

$$\mathfrak{T}/\lambda V_0,$$

sofern λ in 1/cm und V_0 in cm/sec eingesetzt werden. Für ein bestimmtes Paar von Körpern besagt dies, daß das Produkt: Stoßzeit $\times V_0$ eine Konstante ist.

Durch diese Erweiterung gelingt es also, die Abnahme der relativen Geschwindigkeit der Körper und das Auftreten einer bleibenden Formänderung in Abhängigkeit von einem inneren Widerstand darzustellen; durch verschiedene Wahl von λ hat man die Möglichkeit, eine bessere Anpassung an die Beobachtungen zu erzielen als bisher. Ob der hier verwendete Ansatz zur Darstellung des Stoßvorgangs wirklich ausreicht oder durch einen anderen ersetzt werden muß, kann jedoch erst durch Vergleich mit den Ergebnissen genauerer und umfassenderer Versuche entschieden werden, als sie für plastische Körper bisher vorliegen.

Polarität und piezoelektrische Erregbarkeit.

Von **A. Hettich** und **A. Schleede** in Greifswald.

(Eingegangen am 5. November 1927.)

Die von Giebe und Scheibe am Pentaerythrit nachgewiesene piezoelektrische Erregbarkeit sagt nichts aus über die Polarität der tetragonalen Hauptachse. Ihre Methode entscheidet lediglich über das Vorhandensein bzw. Nichtvorhandensein eines Symmetriezentrums. Das scheinbare Versagen bei der Bariumnitratgruppe deutet auf deren Zugehörigkeit zu einer Klasse mit Symmetriezentrum hin, wie letzteres schon früher bei Aufstellung der diesbezüglichen Raumgitter angenommen wurde.

Die von Mark und Weissenberg* dem Pentaerythrit-Kristallmolekül zugeschriebene Pyramidenkonfiguration steht und fällt mit der Annahme einer polaren tetragonalen Hauptachse**. Diese Annahme war gestützt auf die von Martin angestellten Wachstums- und Ätzversuche und schien an Sicherheit zu gewinnen durch den neuerdings von Giebe und Scheibe*** erbrachten Nachweis der piezoelektrischen Erregbarkeit des Pentaerythrits. Die von Giebe und Scheibe im Anschluß an den Cadyschen Quarzkristallsender ausgearbeitete Methode gestattet nämlich einen hochempfindlichen Nachweis der piezoelektrischen Erregbarkeit kleiner Mengen beliebiger Substanzen und wurde von ihnen auch auf den Pentaerythrit angewandt. Das hierbei gefundene positive Ergebnis wurde alsbald von Westenbrink und van Melle**** und dann von Mark und Weissenberg † als Nachweis der Polarität der Hauptachsen des Pentaerythrits angesprochen, und diese Polarität wurde als nunmehr sichergestellt erklärt.

Gegen diese Deutung muß nun folgendes einschneidende Bedenken erhoben werden: Bei der Giebe-Scheibeschen Methode wird gewöhnlich mit Pulvern aus Kristallsplitterchen des betreffenden Materials gearbeitet. Die regellos gelagerten Splitter bieten aber dem angreifenden elektrischen Felde die verschiedensten Richtungen im Kristall dar. Nun ist klar, daß z. B. im tetragonalen System bei mehreren Klassen auch ohne Polarität der Hauptachse dennoch polare Richtungen vorkommen,

* H. Mark und K. Weissenberg, ZS. f. Phys. **17**, 301, 1923.

** Über diesen Gegenstand wird an anderer Stelle berichtet: A. Schleede und E. Schneider, Naturwiss. und ZS. f. anorg. Chem.

*** E. Giebe und A. Scheibe, ZS. f. Phys. **33**, 760, 1925.

**** H. G. K. Westenbrink u. F. A. van Melle, ZS. f. Krist. **64**, 548, 1926.

† H. Mark und K. Weissenberg, ZS. f. Krist. **65**, 499, 1927; vgl. auch H. Mark und W. Noethling, ZS. f. Krist. **65**, 435, 1927.

nämlich Richtungen allgemeinerer Lage. So wurden tatsächlich von Giebe und Scheibe u. a. auch Vertreter der Symmetriegruppe V_d (tetragonal-skalenoedrische Klasse), z. B. Harnstoff, als piezoelektrisch erregbar befunden, obwohl bei dieser Symmetriegruppe keine Polarität nach der Hauptachse vorliegt. Die Methode von Giebe und Scheibe ist eben eine Prüfung, ob in der betreffenden Substanz überhaupt polare Richtungen vorkommen oder nicht, d. h. sie entscheidet nur darüber, ob der betreffende Körper einer Klasse ohne oder mit Symmetriezentrum angehört. Auf eine Polarität des Pentaerythrits speziell in der Hauptachsenrichtung darf daher aus dem Ergebnis von Giebe und Scheibe nicht geschlossen werden.

Andererseits wird es dagegen erlaubt sein, aus einem negativen Befund mit der Giebe-Scheibeschen Methode auf das vollkommene Fehlen der Polarität irgendwelcher Richtungen im Kristall zu schließen. Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß Giebe und Scheibe bei der Bariumnitratgruppe $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ ein Fehlen der gemäß der Kristallklasse T zu erwartenden piezoelektrischen Erregbarkeit feststellen konnten. Es ist dies ein neues Anzeichen dafür*, daß die Wachstumsunsymmetrie der Bariumnitratgruppe eine durch äußere Effekte** vorgetäuschte ist, d. h. daß diese drei Körper in ihrer Struktur weder enantiomorph noch polar sind, sondern der Symmetrie T_h (Pyritklasse) angehören, auf Grund welcher auch ihr Raumgitter aufgestellt worden ist***.

* Die Bariumnitratgruppe ist bereits aus folgenden Gründen scheinhemiedrieverdächtig: Es fehlt das optische Drehungsvermögen, von den beiden zu erwartenden Enantiomorphen findet man stets nur das eine, die in der Literatur angegebenen Wachstumsversuche wurden mit zuckerhaltigen Lösungen (L. Wulff, ZS. f. Krist. **4**, 122, 1879) angestellt. Vgl. K. F. Herzfeld und A. Hettich, ZS. f. Phys. **40**, 330 ff., 1926.

** A. Hettich, ZS. f. Krist. **64**, 265, 1926.

*** L. Vegard, ZS. f. Phys. **9**, 395, 1922.

Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn W. Tollmien* zu meinen hydrodynamischen Arbeiten**.

Von **M. Broszko** in Warschau.

(Eingegangen am 27. Oktober 1927.)

1. Es geht nicht an, wie Tollmien es tut, zunächst ohne Widerspruch die Anschauung gelten zu lassen, daß die Bewegungswiderstände in einer strömenden Flüssigkeit auf den durch molekulare Nebenbewegungen bewirkten Impulsaustausch zurückzuführen sind, und gleich hierauf die Bewegungsgleichungen einer reibenden Flüssigkeit*** zu beanstanden, in denen die empirischen Navier-Stokesschen Widerstandsglieder durch Glieder ersetzt wurden, die in ganz eindeutiger Weise die Anschauung zum Ausdruck bringen, daß die Bewegungswiderstände in einer strömenden Flüssigkeit den durch molekulare Nebenbewegung bewirkten Impulstransport zur Ursache haben. Nach der Feststellung dieses offenkundigen inneren Widerspruchs in dem diesbezüglichen Gedankengang Tollmiens erübrigt sich ein näheres Eingehen auf seine gegen meine erste Arbeit gerichteten Einwände.

2. Die von Tollmien gegen meine zweite Arbeit erhobenen Einwände werden hinfällig, wenn man in den Gleichungen (10) und (11) sowie in den beiden Zwischengleichungen**** die neu vorzunehmenden Mittelwertbildungen nicht über ein Zeitintervall τ, sondern über ein Raumintervall V erstreckt, und zugleich die in den Gleichungen (6) auftretenden Größen als räumliche Mittelwerte auffaßt. Denn nach Vornahme dieser formellen, das Endergebnis nicht berührenden Änderung wird den mathematischen Bedenken Tollmiens der Boden entzogen, und sämtliche aus den grundlegenden Beziehungen (11) sich ergebenden Folgerungen sowie die das Endresultat darstellenden Grundgleichungen (20) bleiben nach wie vor in Kraft.

Abschließend muß ich zu den Einwänden Tollmiens noch folgendes bemerken: Zu einem zuverlässigen Urteil über die Berechtigung der

---

* ZS. f. Phys. **45**, 146, 1927.

** Über die Irrtümlichkeit der Navier-Stokesschen Hydromechanik, ZS. f. Phys. **43**, 489—498, 1927; Neue Grundgleichungen der Mechanik wirklicher Flüssigkeiten, ebenda **44**, 146—154, 1927.

*** Gemeint sind die Gleichungen (14) und (16). Siehe ZS. f. Phys. **43**, 493, 1927.

**** Siehe ZS. f. Phys. **44**, 149—150, 1927.

neuartigen Anschauungen, die ich in meinen hydrodynamischen Arbeiten vertreten habe, kann man nicht auf dem Wege scholastischer Spekulationen, sondern nur durch Anwendung zeitgemäßer Prüfmethoden gelangen, und zwar in der Weise, daß man die, aus der Verknüpfung dieser Anschauungen gezogenen, mathematischen Folgerungen mit den Erfahrungstatsachen vergleicht und nachprüft, ob beide miteinander übereinstimmen. Ein derartiger Vergleich ist aber bereits vorgenommen worden* und hat zur Feststellung einer völligen Übereinstimmung der von mir erhaltenen theoretischen Endergebnisse mit den Resultaten zuverlässigster Versuche geführt. Bedenkt man nun, daß die zum Vergleich benutzten theoretischen Endergebnisse in der Form einer Gleichung** auftreten, die frei von jeglichem empirischen Beiwerk ist (und daß dementsprechend dem Urheber der nachgeprüften Theorie von vornherein die Möglichkeit entzogen war, das Ergebnis der Nachprüfung durch Einführung geeignet gewählter empirischer Koeffizienten, empirischer Exponenten u. dgl. zu beeinflussen), so darf man wohl sagen, daß die von Tollmien beanstandeten Anschauungen bereits die schärfste Probe bestanden haben, der die Ansätze einer Erfahrungswissenschaft überhaupt unterzogen werden können.

* Über die einschlägigen Untersuchungen habe ich in aller Kürze in meinem Züricher Vortrag berichtet (s. Verhandlungen des 2. internationalen Kongresses für technische Mechanik, Zürich 1926, S. 468). Ein ausführlicher Bericht über diese Untersuchungen (in dem einige, für das Endergebnis unwesentliche, kleine Versehen behoben worden sind) wird demnächst erscheinen.

** l. c. Gleichungen (10) und (11).

Berichtigung

zu unserer Arbeit: „Die Abhängigkeit der Röntgenabsorptionsspektren von der chemischen Bindung“ * von S. Aoyama, K. Kimura und Y. Nishina in Kopenhagen.

S. 831, Zeile 9 v. u. lies: Herrn Prof. O. B. Bøggild, Herrn Prof. G. v. Hevesy und Herrn Dr. J. A. Christiansen statt: Herrn Prof. G. v. Hevesy und Herrn Dr. J. A. Christiansen.

S. 816 Formel (1) lies:

$$K_{\mathrm{Cl}^{+++}} - K_{\mathrm{Cl}} = J_{\mathrm{Ar}^{+}} + J_{\mathrm{Ar}^{++}} + J_{\mathrm{Ar}^{+++}} - (J_{\mathrm{Cl}} + J_{\mathrm{Cl}^{+}} + J_{\mathrm{Cl}^{++}})$$

statt:

$$K_{\mathrm{Cl}^{+++}} - K_{\mathrm{Cl}} = J_{\mathrm{Cl}} + J_{\mathrm{Cl}^{+}} + J_{\mathrm{Cl}^{++}} - (J_{\mathrm{Ar}^{+}} + J_{\mathrm{Ar}^{++}} + J_{\mathrm{Ar}^{+++}}).$$

* ZS. f. Phys. 44, 810 bis 833, 1927.

Untersuchungen an Metallkristallen. VI. Temperaturgesetz des Wärmewiderstandes regulärer Metalle.

Von **E. Grüneisen** in Marburg a. d. Lahn.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Oktober 1927.)

Das früher von Grüneisen und Goens aufgestellte Temperaturgesetz für den Wärmewiderstand regulärer Metalle wird an den für Al, Cu und Au vorliegenden Messungen erprobt.

In unserer vorigen Mitteilung V* haben wir durch Kombination einiger einfacher empirischer Beziehungen ein Temperaturgesetz für den Wärmewiderstand regulärer Metalle aufgestellt, welches nicht allein auf reine, getemperte, sondern unter Zuhilfenahme der Matthiessenschen Regel auch auf unreine** und verfestigte Metalle anwendbar sein soll. Wenn auch die qualitative Übereinstimmung des Gesetzes mit den Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit des Wärmewiderstandes bereits deutlich erkennbar war, so fehlte doch noch eine quantitative Erprobung. Diese soll in der folgenden Mitteilung gegeben werden, die also nur als Ergänzung der vorigen aufzufassen ist. Auch die Bezeichnungen werden von dort übernommen.

Die von uns aufgestellten Beziehungen betrafen im wesentlichen folgende Punkte:

1. Die Additivität des Gesamtwärmewiderstandes (w) eines Metalls aus einem metallischen und einem nichtmetallischen Anteil ($w_m + w_i$);

2. Die Temperaturabhängigkeit des metallischen Anteils w_m;

3. Das Verhältnis des nichtmetallischen zum metallischen Wärmewiderstand eines reinen Metalls $w_i/[w_m]$ bei verschiedenen Temperaturen;

4. Die Temperaturabhängigkeit des nichtmetallischen Anteils w_i.

Es seien zunächst einige kritische Bemerkungen vorausgeschickt. Die Punkte 1 und 2 sind zusammengefaßt in der für verschiedenste Proben eines Metalls nahe gültigen Formel

$$w = w_i + w_m = w_i + \frac{\varrho}{Z\,T},$$

welche der unmittelbare analytische Ausdruck der beobachteten Tatsachen (der „isothermen Geraden") ist. Wenn die Konstante Z ganz unabhängig von der Temperatur T und von der Art des Metalls wäre, so würde das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz für den metallischen Anteil

* E. Grüneisen und E. Goens, ZS. f. Phys. 44, 615, 1927.

** D. h. Mischkristalle geringer Konzentration.

w_m streng gelten. In Wirklichkeit scheint Z nur bei tiefen Temperaturen für alle Metalle nahe den gleichen Wert $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ [$\Omega\, W\,$Grad^{-2}] zu haben, während es mit wachsender Temperatur für verschiedene Metalle in verschiedenem Grade ansteigt.

Die Temperaturabhängigkeit von ϱ/T ist ebenfalls nur angenähert bekannt. Nach der Matthiessenschen Regel ist

$$\varrho = [\varrho] + \zeta,$$

wo ζ ein von der Temperatur in erster Näherung unabhängiger Zusatzwiderstand, der durch Messungen des elektrischen Widerstandes in sehr tiefen Temperaturen ermittelt werden kann, $[\varrho]$ der spezifische Widerstand des reinen Metalls ist. Bekanntlich ändert sich $[\varrho]/T$ etwa proportional der Atomwärme. Aber diese Beziehung ist keineswegs streng richtig, selbst wenn man das Gebiet höherer Temperaturen außer Betracht läßt. Wenn man nämlich versucht, $[\varrho]/T$ durch eine Debyesche Atomwärmefunktion $C(\Theta/T)$* darzustellen, so zeigt sich, daß die aus dem Verlauf der Atomwärme ermittelte charakteristische Temperatur Θ im allgemeinen zu klein ist, ja, daß überhaupt ein mit sinkender Temperatur wachsender Θ-Wert in manchen Fällen den Widerstandsbeobachtungen bei tiefsten Temperaturen besser gerecht werden würde**.

Wenn wir trotzdem im folgenden ein konstantes $Z = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$ einführen, $[\varrho]/T$ einer Debyeschen Atomwärmefunktion mit konstantem Θ proportional setzen und die Matthiessensche Regel von der Konstanz des ζ als streng gültig betrachten, so ist von vornherein klar, daß dadurch Vereinfachungen eingeführt sind, welche nicht unbeträchtliche Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung zur Folge haben müssen. Mit den genannten Vereinfachungen wird der metallische Teil des Wärmewiderstandes

$$[w_m] = \frac{[\varrho]}{ZT} \sim \frac{1}{Z}\, C\left(\frac{\Theta}{T}\right), \quad w_m = \frac{\varrho}{ZT} = \frac{[\varrho]}{ZT} + \frac{\zeta}{ZT}; \tag{1}$$

wo Z, Θ, ζ unabhängig von der Temperatur sind.

Die Beziehung, welche das Verhältnis des nichtmetallischen zum metallischen Wärmewiderstand eines reinen Metalls angeben soll, hat die Form

$$\frac{w_i}{[w_m]} = k\,\frac{\Theta}{T}, \qquad (0 < k < 1). \tag{2}$$

* Über die Zahlenwerte dieser Funktion siehe W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, 2. Aufl., 1924, S. 201.

** Das folgt besonders aus Widerstandsmessungen an unseren reinsten Kupferkristallen in flüssigem Helium, die Herr W. Meissner ausführte und mir freundlichst zur Verfügung stellte.

Daß sie ziemlich richtig sei, wurde daraus geschlossen, daß die aus der Gleichung [siehe V, Gl. (12)]

$$Z = L\left(1 + \frac{[\varrho]}{\varrho} k \frac{\Theta}{T}\right)$$

berechneten Z mit den aus der Neigung der isothermen Geraden beobachteten hinreichend übereinstimmten. Diese Probe hat den Vorteil, daß keinerlei Annahmen über die Temperaturfunktionen des elektrischen und thermischen Widerstandes gemacht zu werden brauchen, aber den Nachteil, daß für sehr reine Metalle und sehr tiefe Temperaturen (kleine Wiedemann-Franz-Lorenzsche Zahl L) der berechnete Z-Wert stark von der Wahl des $[\varrho]$ abhängt, d. h. von der Wahl des Zusatzwiderstands ζ, während schon bei der Temperatur der flüssigen Luft $[\varrho]/\varrho$ nahe 1 ist. Da nach den neusten Versuchen von W. Meissner an den reinsten von uns untersuchten Cu-Proben $[\varrho]_{-252^0}$ einen niedrigeren Wert hat, als wir geschätzt hatten, so würde bei Annahme der Temperaturkonstanz von $k.\Theta$ die Übereinstimmung von $Z_{\text{ber.}}$ und $Z_{\text{beob.}}$ schlechter werden, als wir in V, Tabelle 3 angegeben haben*. Oder umgekehrt: um Übereinstimmung zu erzielen, scheint die Annahme notwendig zu sein, daß $k.\Theta$ in Gleichung (2) mit sinkender Temperatur kräftig ansteigt. Dieser Zwang tritt aber bei -252^0 C nur für Kupfer deutlich hervor, nicht für Gold und Platin**, vielleicht also nur dann, wenn T/Θ bereits so kleine Werte hat, daß $[r] = [\varrho]/[\varrho]_0$ unter die Größenordnung 0,001 gesunken ist.

Ob man k oder Θ als Temperaturfunktion anzusehen hat, ist zunächst nicht zu entscheiden. Man wird jedoch versuchen, k als konstant zu betrachten und Θ mit sinkender Temperatur zunehmen zu lassen, weil man zur letztgenannten Forderung auch bei der Darstellung von $[\varrho]/T$ durch eine Debye-Funktion geführt wird (siehe oben). Wir werden sogleich sehen, daß auch für die Darstellung des Wärmewiderstandes als Funktion der Temperatur die Konstanz von k und Veränderlichkeit von Θ günstig, das Umgekehrte ungünstig wirken würde.

Zunächst wollen wir auch hier die einfachste Annahme beibehalten, daß $k.\Theta$ unabhängig von der Temperatur sei. Dann sind durch die Gleichungen (2) und (1) die Temperaturgesetze für den nichtmetallischen

* In dieser Tabelle ist ein Irrtum richtig zu stellen. Mit dem von uns für Cu geschätzten $[\varrho]_{-252^0} = 0{,}00143 \cdot 10^{-6}$ ergibt sich $Z_{\text{ber.}} \cdot 10^8$ bei -252^0 C für reines Cu bereits $< 2{,}2$, woraus auf ein mit sinkendem T wachsendes $k\,\Theta$ geschlossen werden muß.

** Nur bei diesen drei Metallen sind wir durch Meissners Messungen über den zugrunde zu legenden $[\varrho]$-Wert einigermaßen sicher.

und den gesamten Wärmewiderstand völlig bestimmt. Für das reine Metall ergibt sich

$$[w] = w_l + [w_m] \sim \frac{1}{Z}\left(1 + k\frac{\Theta}{T}\right) C\left(\frac{\Theta}{T}\right), \tag{3}$$

für ein Metall mit dem Zusatzwiderstand ζ

$$w = [w] + \frac{\zeta}{ZT}. \tag{4}$$

Tabelle 1.

Wärmewiderstand w verschiedener Aluminiumproben*
in $[W^{-1}$ cm Grad$]$.

Reines entfestigtes Aluminium: $[w] = 0{,}405\left(1 + k\frac{\Theta}{T}\right) C\left(\frac{\Theta}{T}\right)$.

Unreines oder verfestigtes Aluminium: $w = [w] + \frac{\zeta}{2{,}2\,T} \cdot 10^8$.

$\Theta = 395$; $k = 1/6$; ζ = Zusatzwiderstand in $[\Omega$ cm$]$, als konstant angenommen.

	$T_{abs.}$	21,2°	83,2°	273°	646°
Reines Aluminium	$[w]_{beob.}$**	—	—	(0,450)	(0,440)
$\zeta = 0$	$[w]_{ber.}$	0,020	0,288	0,450	0,436
Al 1; grobkörnig	$w_{beob.}$	0,050	0,289	—	—
$\zeta \cdot 10^6 = 0{,}0176$	$w_{ber.}$	0,058	0,298	—	—
Al 3; grobkörnig	$w_{beob.}$	0,084	0,290	—	—
$\zeta \cdot 10^6 = 0{,}0339$	$w_{ber.}$	0,093	0,306	—	—
Al 100; techn.; getempert	$w_{beob.}$	0,341	0,374	—	—
$\zeta \cdot 10^6 = 0{,}1565$	$w_{ber.}$	0,356	0,373	—	—
Al 101; fast Einkristall . .	$w_{beob.}$	0,470	0,408	—	—
$\zeta \cdot 10^6 = 0{,}218$	$w_{ber.}$	0,488	0,407	—	—
Al 21; Einkristall	$w_{beob.}$	0,73	0,48	—	—
$\zeta \cdot 10^6 = 0{,}339$	$w_{ber.}$	0,748	0,473	—	—

* Nach Grüneisen und Goens (V); dort auch nähere Angaben über die Vorbehandlung der Proben.

** Ganz reines Al gibt es nicht; das bisher reinste ist wohl das in U. S. A. von Dr. Edwards hergestellte; es ist mit obigem Al 1 identisch. Die für reines Al angegebenen Beobachtungen stammen von F. H. Schofield und beziehen sich auf ein Al von 99,7% (Coll. Res. Nat. Phys. Lab. 19, 52, 1926). Die kleine Verunreinigung hat in höherer Temperatur keinen großen Einfluß.

Tabelle 2.

Wärmewiderstand w verschiedener Kupferproben*
in $[W^{-1}$ cm Grad$]$.

$$\text{Reines entfestigtes Kupfer: } [w] = 0{,}2394\left(1 + k\frac{\Theta}{T}\right)C\left(\frac{\Theta}{T}\right).$$

$$\text{Unreines oder verfestigtes Kupfer: } w = [w] + \frac{\zeta}{2{,}2\,T}\cdot 10^8.$$

$\Theta = 335$; $k = {}^1/_8$; $\zeta =$ Zusatzwiderstand in $[\Omega\,\text{cm}]$, als konstant angenommen.

	$T_{abs.}$	21,2°	83,2°	273°	373°
Cu 2; natürl. Kristall . . .	$[w]_{beob.}$	0,0114	0,179	—	—
$\zeta = 0$	$[w]_{ber.}$	0,0140	0,1789	0,255	0,255
Cu 2a; die vorige Probe gehämmert	$w_{beob.}$	0,0415	0,192	—	—
$\zeta \cdot 10^6 = 0{,}0130$	$w_{ber.}$	0,0419	0,186	—	—
Cu 2b; gleich Probe 2a, getempert	$w_{beob.}$	0,0114	0,179	—	—
$\zeta \cdot 10^6 = 0{,}00044$	$w_{ber.}$	0,0149	0,179	—	—
Cu 3; elektrolyt. Niederschlag	$w_{beob.}$	0,0184	0,182	0,255 **	0,255 **
$\zeta \cdot 10^6 = 0{,}00281$	$w_{ber.}$	0,0200	0,180	0,255	0,255
Cu 4; elektrolyt. Niederschlag	$w_{beob.}$	0,0202	0,185	—	—
$\zeta \cdot 10^6 = 0{,}00356$	$w_{ber.}$	0,0216	0,180	—	—
Cu 6; Einkristall	$w_{beob.}$	0,0526	0,195	—	—
$\zeta \cdot 10^6 = 0{,}0187$	$w_{ber.}$	0,0541	0,189	—	—
Cu 9; Einkristall	$w_{beob.}$	0,088	0,199	—	—
$\zeta \cdot 10^6 = 0{,}0364$	$w_{ber.}$	0,092	0,199	—	—
Cu 10***; enthält 3% Ag; gehämmert	$w_{beob.}$	0,280	0,280	—	—
$\zeta \cdot 10^6 = 0{,}1289$	$w_{ber.}$	0,290	0,249	—	—
Cu 10a***; die vorige Probe getempert	$w_{beob.}$	0,161	0,246	—	—
$\zeta \cdot 10^6 = 0{,}0683$	$w_{ber.}$	0,161	0,216	—	—

In welchem Grade diese beiden Formeln die beobachteten Wärmewiderstände von Aluminium, Kupfer und Gold wiedergeben, zeigen die Tabellen 1 bis 3 und die Abbildungen 1 bis 3. Wo nichts anderes vermerkt ist, stammen die beobachteten Zahlen von E. Goens und mir.

* Nach Grüneisen und Goens (V).

** Beobachtungen von W. Meissner, Ann. d. Phys. **47**, 1001, 1915, am gleichen Kupferstäbchen (von ihm Kupfer I genannt).

*** Hier ist ζ nicht mehr unabhängig von der Temperatur, sondern wächst mit T. Infolgedessen sind die mit konstantem ζ berechneten w für 83,2° zu klein.

Tabelle 3.

Wärmewiderstand w verschiedener Goldproben*
in $[W^{-1}$ cm Grad$]$.

Reines entfestigtes Gold: $[w] = 0{,}300_5 \left(1 + k\frac{\Theta}{T}\right) C\left(\frac{\Theta}{T}\right)$.

Unreines oder verfestigtes Gold: $w = [w] + \frac{\zeta}{2{,}2\,T} \cdot 10^8$.

$\Theta = 200$; $k = {}^1/_7$; ζ = konstant angenommener Zusatzwiderstand in $[\Omega$ cm$]$.

	$T_{abs.}$	21,2°	83,2°	273°	373°
Au 12; Einkristall	$w_{beob.}$	0,0637	0,301	0,321 ***	0,321 ***
$\zeta = 0$	$[w]_{ber.}$	0,0627	0,306	0,321	0,318
Au 14; Einkristall	$w_{beob.}$	0,0649	0,296	—	—
$\zeta \cdot 10^6 = 0{,}0018$	$w_{ber.}$	0,0666	0,307	0,322	0,318
Au 13; aus Einkristall gehämmert und getempert	$w_{beob.}$	0,0644	0,301	—	—
$\zeta \cdot 10^6 = 0{,}0005$	$w_{ber.}$	0,0638	0,306	0,321	0,318
Au II **; gehämmert . . .	$w_{beob.}$	0,283	0,345	0,341 ****	0,340 ****
$\zeta \cdot 10^6 = 0{,}1032$	$w_{ber.}$	0,285	0,362	0,339	0,331
Au IIa **; die vorige Probe getempert.	$w_{beob.}$	0,240	0,337	—	—
$\zeta \cdot 10^6 = 0{,}0799$	$w_{ber.}$	0,234	0,350	0,335	0,328
Au I **; gehämmert . . .	$w_{beob.}$	3,0	1,15	0,57 ****	0,51 ****
$\gamma \cdot 10^6 = 1{,}90$	$w_{ber.}$	(4,1)	(1,35)	(0,64)	(0,55)

Die Tabellen enthalten die in unserer früheren Mitteilung angegebenen Mittelwerte. In den Abbildungen sind die bei benachbarten Temperaturen gewonnenen Punkte einzeln eingetragen, so daß man deutlich den durch die Beobachtungen geforderten starken Wechsel des Gradienten von w für reine und unreine, getemperte und gefestigte Metalle erkennt. Die Kurven selbst sind nach den Formeln 3 und 4 berechnet, und zwar ent-

* Nach Grüneisen und Goens (V).

** Die Proben Au I und Au II entstammen den Stäben, die unter gleicher Bezeichnung von W. Jaeger und H. Diesselhorst (s. Anmerkung ****) gemessen wurden. Bei so großem Zusatzwiderstand ζ, wie ihn Au I hat, hört das Gesetz der isothermen Geraden auf zu gelten. Trotzdem wird das Wesentliche der Veränderlichkeit des Wärmewiderstandes mit T durch die Formeln richtig wiedergegeben.

*** Beobachtungen von W. Meissner, Ann. d. Phys. **47**, 1001, 1915, an Gold gleicher Herkunft.

**** Beobachtungen von W. Jaeger und H. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsantalt **3**, 269, 1900; der Vergleich zwischen Rechnung und Beobachtung ist hier unsicher, da das Material damals in anderem Zustand der Bearbeitung untersucht wurde.

spricht die unterste Kurve jedes Bildes der Formel 3 für ideales Metall ($\zeta = 0$). Den Rechnungen sind folgende Metallkonstanten zugrunde gelegt:

	Au	Cu	Al
Θ	200	335	395
k	$^1/_7$	$^1/_8$	$^1/_6$
$10^6 \cdot [\varrho]_{-252,0^0}$	0,0142	0,00143	0,00125
entsprechend			
$[r]_{-252,0^0}$ . . .	0,00696	0,00092	0,0005

Die spezifischen Widerstände des idealen Metalls müssen festgesetzt werden, um für die verschiedenen wirklich untersuchten Metallproben die Zusatzwiderstände ζ berechnen zu können. Diese sind in den Tabellen für jede Probe angegeben *.

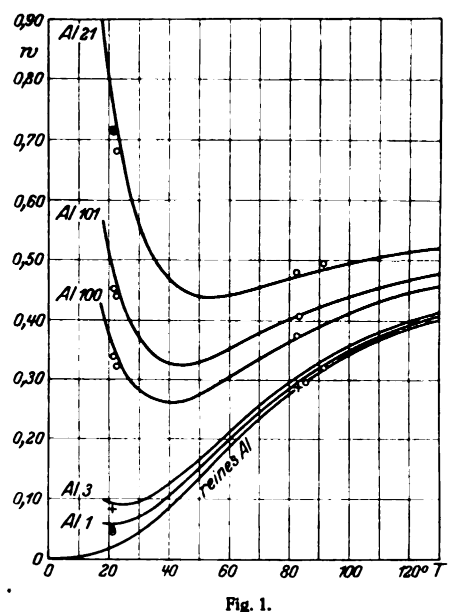
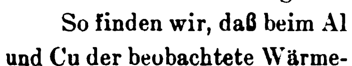


Fig. 1.
Wärmewiderstand w verschiedener Aluminiumproben als Funktion der absoluten Temperatur.

Der Gesamteindruck, den man aus Tabellen und Kurven gewinnt, läßt sich dahin zusammenfassen, daß in der Tat die so mannigfaltigen Erscheinungen der Wärmeleitung in Metallen, wie sie aus den Abbildungen ja sehr deutlich entgegentreten, durch die aufgestellten Formeln im wesentlichen beherrscht werden. Für einige auffallende Abweichungen können wir nach den einführenden Bemerkungen jetzt leicht die Ursachen angeben.



So finden wir, daß beim Al und Cu der beobachtete Wärmewiderstand der reinsten Proben bei 21,2° abs. nicht unwesentlich kleiner ist als der berechnete (Tabelle 1 und 2). Um die Übereinstimmung zu verbessern, scheint das einzig brauchbare Mittel ein mit sinkender Temperatur anwachsendes Θ, wie es schon oben aus anderen Gründen gefordert wurde.

* Nach den erwähnten neuesten Messungen von W. Meissner sind die angenommenen $[\varrho]_{-252}$ vielleicht noch zu groß.

Denn Vergrößerung von Θ senkt den C-Wert viel stärker, als sie den Klammerwert $(1 + k\Theta/T)$ erhöht. Wollte man durch ein variables k die Übereinstimmung erzielen, so müßte k mit sinkender Temperatur abnehmen, was zu den früheren Forderungen im Widerspruch steht.

Die auffallend großen Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung bei den $w_{83,2^0 \text{abs.}}$ von Cu 10 und Cu 10a kommen daher, daß bei diesen Proben die Matthiessenschen Zusatzwiderstände ζ mit steigender Temperatur stark wachsen, wie aus Tabelle 5 in V leicht zu ersehen, während bei der Rechnung Konstanz voraus gesetzt ist.

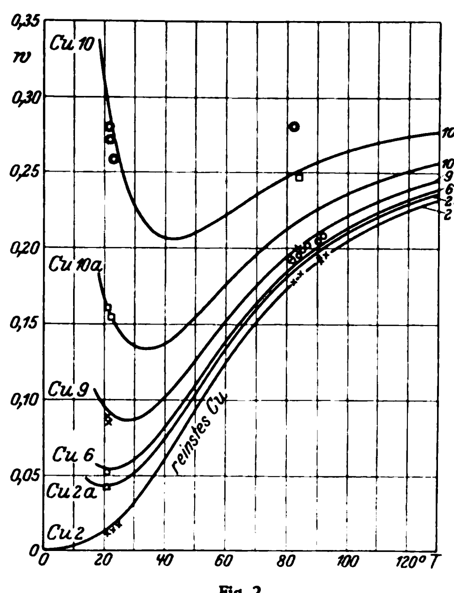


Fig. 2.
Wärmewiderstand w verschiedener Kupferproben als Funktion der absoluten Temperatur.

Die in umgekehrtem Sinne liegenden, nicht sehr bedeutenden Abweichungen der $w_{83,2^0 \text{abs.}}$ von Au II und Au IIa könnten damit zusammenhängen, daß Z als konstant angenommen wurde, was beim Al und Cu bis $T = 83,2^0$ abs. annähernd zutrifft, nicht aber beim Au. Hier wurde aus der Neigung der isothermen Geraden in V, Tabelle 3, bei $21,2^0$ $Z = 2,2$; bei $83,2^0$ jedoch $Z = 2,8$ abgeleitet. Daher könnte der Anstieg von Z nach Gleichung (3) und (4) den Anstieg des Wärmewiderstandes mit wachsendem T verringern. Auffallend ist nur, daß dieser Effekt nicht größer ist. Das kann man zwar zum Teil darauf zurückführen, daß auch $[\varrho]/T$ [Gleichung (1)] rascher wächst als $C(\Theta/T)$ und deshalb in den Zähler von Gleichung (3) in zweiter Näherung noch ein mit der Temperatur ansteigender Faktor gehört, doch reicht diese Erklärung nicht aus. Übrigens ist der eigentümliche Gang der Z mit der Temperatur (siehe V, Tabelle 3) noch ganz unerklärt.

Die Tatsache, daß die Gleichungen (3) und (4) sich bewähren, bildet zugleich eine starke Stütze für die Additivität des Wärmewiderstandes w aus w_i und w_m, die allerdings dem Verständnis größere Schwierigkeiten bereitet, als die bisher stets angenommene Additivität der Leitfähigkeiten.

Für die Erklärung der Additivität von w und die Deutung von w_i würde die Wiederholung eines Versuchs von **Kamerlingh Onnes** und **Holst*** wichtig sein. Diese fanden, daß unterhalb des Supraleitungspunkts das Wärmeleitvermögen von Quecksilber normale Größe behielt. Von unserem Standpunkt aus erscheint es verständlich, daß w_i im Supraleitungsgebiet bestehen bleibt. Doch sollte w_m am Sprungpunkt verschwinden. Dadurch müßte beim Quecksilber ein wohl meßbarer Abfall im Gesamtwärmewiderstand entstehen. Wird dieser nachgewiesen, so ist damit auch der verschiedene Charakter der Wärmewiderstände w_i und w_m festgestellt.

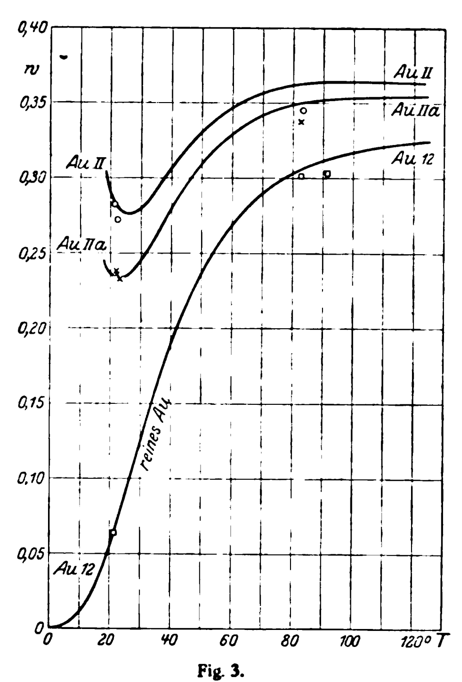


Fig. 3.
Wärmewiderstand w verschiedener Goldproben als Funktion der absoluten Temperatur.

Zusammenfassung: Für die hier geprüften Metalle Aluminium, Kupfer und Gold geben die für den Wärmewiderstand aufgestellten Temperaturgesetze in überraschend befriedigender Weise die Beobachtungen an Proben verschiedener Reinheit und Verfestigung wieder.

Jedoch deutet der Abfall des elektrischen und thermischen Widerstandes in tiefer Temperatur darauf hin, daß bei der gewählten Darstellung mit Hilfe einer **Debyeschen** Atomwärmefunktion ein mit sinkender Temperatur anwachsender Θ-Wert günstiger sein würde als ein konstanter.

Zum Schluß möchte ich dankbar hervorheben, daß verschiedene Punkte dieser Mitteilung durch eingehende Besprechungen mit Herrn **Goens** wesentliche Klärung erfuhren.

* H. Kamerlingh Onnes und G. Holst, Comm. Leiden, Nr. 142c, S. 32, 1914.

Über die Verbreiterung und Schwächung der Hg-Resonanzlinie bei Erhöhung des Quecksilberdampfdrucks.

Von **W. Orthmann** und **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Oktober 1927.)

Mit Hilfe einer früher beschriebenen Methode wird die Verbreiterung der Hg-Resonanzlinie bei Erhöhung des Hg-Dampfdrucks untersucht und festgestellt, daß die Linienbreite bei 7,3 mm bereits den gleichen Wert erreicht wie bei einem Edelgaszusatz von 250 mm Druck. Die Schwächung der Hg-Resonanzlinie bei Erregung mit dem Licht einer primären Resonanzlampe ist bei gleicher Stoßzahl von derselben Größenordnung, gleichviel, ob man zur Schwächung den Hg-Dampfdruck selbst erhöht oder ein Fremdgas wie H_2 oder O_2 zusetzt. An das Beobachtungsergebnis, daß im zweiten Falle also der Wirkungsradius der Hg-Atome gleich dem gaskinetischen Radius, im ersten Falle dagegen sehr viel größer sein muß, werden einige weitere Überlegungen angeschlossen.

Wir haben vor kurzem nachgewiesen *, daß die Breite der Hg-Resonanzlinie, soweit sie durch Stoßdämpfung infolge von Fremdgaszusatz verursacht wird, unabhängig von der Breite der anregenden Linie ist. Daß die Verbreiterung der Linie durch Stoßdämpfung der Lorentzschen Theorie entspricht, wenn es sich um Zusammenstöße der Hg-Atome mit den Atomen bzw. Molekülen eines anderen Gases handelt, hat der eine von uns schon früher gezeigt **. Nach den verschiedenen, in neuerer Zeit gemachten Erfahrungen mußte man dagegen annehmen, daß die Wirkung gleichartiger Atome einen sehr viel stärker verbreiternden (dämpfenden) Einfluß auf die Absorptions- bzw. Emissionslinien ausübt, als er sich nach der Stoßdämpfungstheorie unter Einsetzung der — im Sinne der kinetischen Gastheorie — normalen Atomradien berechnet.

Zur Prüfung dieser Frage bedienten wir uns einer Versuchsanordnung, die im wesentlichen mit der in der oben zitierten Arbeit verwandten übereinstimmt. Aus dem Licht der wassergekühlten Hg-Bogenlampe *Q* war durch einen einfachen Monochromator die Linie 2537 ausgesondert und fiel auf das Fenster der Resonanzlampe I (Fig. 1), die diesmal, stets hoch evakuiert, nur bei 16° gesättigten Hg-Dampf enthielt. Die von I ausgehende Resonanzstrahlung wurde durch eine Linse auf das Fenster der Resonanzlampe II projiziert; II bestand im Gegensatz zur früheren Anordnung ganz aus Quarz, mit einem besonders klaren und planen auf-

* W. Orthmann und Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. **43**, 9, 1927.

** W. Orthmann, Ann. d. Phys. **78**, 601, 1925.

geschmolzenen Quarzfenster, und war gut ausgeheizt und entgast von der Pumpe abgeschmolzen. Ein rückwärtiges Ansatzrohr *a* enthielt einige Tropfen vor dem Abschmelzen hineindestillierten Quecksilbers. Das eigentliche Resonanzgefäß befand sich in einem elektrischen Ofen O_1, der während der ganzen Dauer des Versuchs auf der konstanten Temperatur $T_1 = 200^0$ gehalten wurde, während ein zweiter Ofen O_2 die Temperatur T_2 des Ansatzrohres und damit (da T_2 immer unter T_1 lag) den Quecksilberdampfdruck in II zu variieren erlaubte. Die von dem Fenster von II kommende Resonanzstrahlung fiel dann auf die beiden Quarzflußspathobjektive der photographischen Kamera, wobei das eine Strahlenbündel (β) noch eine mit Hg-Dampf von Zimmertemperatur gefüllte Absorptionszelle zu passieren hatte.

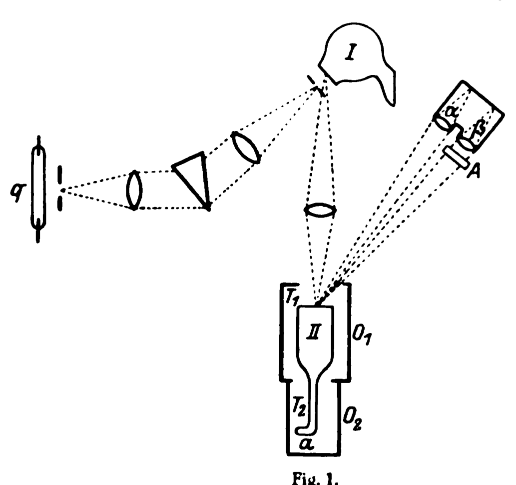


Fig. 1.

Auf jeder Platte wurden wieder acht Aufnahmen gemacht, vier unter konstanten Versuchsbedingungen mit wachsenden Expositionszeiten (2, 4, 8 und 16 Min.), und eine zweite entsprechende Serie mit veränderten Versuchsbedingungen. Die relative Schwächung des durch den Absorptionstrog hindurchgegangenen Strahles (also das Intensitätsverhältnis $\alpha : \beta$) diente, als Maß für die Breite der Resonanzlinie*. So ergab es sich, daß während für $T_2 = 20^0$ ($p = 10^{-3}$ mm) der Absorptionstrog die durchgehende Strahlung auf $^1/_4$ herabsetzte ($\alpha : \beta = 4$), bei $T_2 = 175^0$ ($p = 7{,}3$ mm), das Intensitätsverhältnis $\alpha : \beta$ nur noch wenig größer als zwei war. Da aber die Temperatur T_1 und somit die Dopplerbreite der Resonanzlinie unverändert geblieben war, so ist die durch ihre verminderte Absorbierbarkeit angezeigte Verbreiterung ausschließlich auf Stoßdämpfung zurückzuführen — sofern man diesen Namen für die Wechselwirkung zwischen artgleichen Atomen über relativ große Entfernungen hin beibehalten will. Berechnet man diese Wirkung so, als handelte es sich tatsächlich um eine Stoßdämpfung zwischen Atomen mit

* Genaueres über die Auswertung der Photogramme siehe a. a. O.

stark vergrößerten Radien, so ist, um einen Vergleich mit unseren früheren bei Zimmertemperatur durchgeführten Beobachtungen zu ermöglichen, noch eine kleine Korrektur anzubringen: da nämlich jetzt $T_1 = 200^0$ war, besaß die von II ausgehende Linie 2537 an sich eine größere Dopplerbreite als bei 20^0; die Rechnung zeigt, daß infolgedessen die Helligkeit von β bei gleicher Verbreiterung durch Stoßdämpfung schon weniger zunimmt, überdies aber trägt die von derselben Stoßdämpfung herrührende Wirkung weniger zur totalen Linienbreite bei als bei Zimmertemperatur*. Die so sich ergebende Korrektur ist ziemlich unbedeutend, setzt jedoch den tatsächlich beobachteten, etwas über zwei liegenden Wert des Verhältnisses $\alpha : \beta$ ein wenig herab, so daß wir also in erster Annäherung annehmen dürfen, es sei durch die Erhöhung des Hg-Dampfdruckes von 0,001 mm auf 7,3 mm die Absorbierbarkeit der Resonanzlinie in dem Absorptionstrog auf die Hälfte gesunken.

Eine gleich starke Verbreiterung durch Stoß (gemessen durch die gleiche relative Abnahme der Absorbierbarkeit) hatten wir erst bei einem Edelgaszusatz von 250 mm erhalten; somit muß die eine Linienverbreiterung verursachende Wirkungssphäre für die Hg-Atome bedeutend größer sein als für andere Gase. Für Wasserstoff und ebenso für ein He-Ne-Gemisch berechnet man nach der Stoßdämpfungstheorie eine mit den Beobachtungen übereinstimmende Verbreiterung der Hg-Resonanzlinie, wenn man für den Radius der angeregten Hg $2\,^3P_1$-Atome entsprechend den Messungen von Stuart** das 3,4fache des gaskinetischen Radius und für die Fremdatome bzw. Moleküle den gaskinetischen Radius selbst einsetzt; für die Wechselwirkung zwischen den Hg-Atomen dagegen ist die Empfindlichkeit etwa 100 mal größer, d. h. die Zahl der zur Linienverbreiterung beitragenden Zusammenstöße übertrifft die gaskinetisch berechnete um das 100 fache, oder — immer unter der Voraussetzung, daß die Stoßdämpfungstheorie hier überhaupt noch anwendbar ist — man muß für die Summe der Atomradien (Radius des Hg $2\,^3P_1$ + Radius des Hg $1\,^1S_0$) das zehnfache des gewöhnlichen gaskinetischen Wertes einführen, als „Stoß" ist bereits eine gegenseitige Annäherung der Atome auf etwa $0{,}8 . 10^{-6}$ cm zu zählen.

Neben der Verbreiterung der Resonanzlinie infolge der Erhöhung des Hg-Dampfdruckes ist auch ihre Schwächung auf den Photogrammen sehr deutlich zu verfolgen. Die Tatsache, daß mit wachsender Dampf-

* Vgl. W. Orthmann, a. a. O.

** H. A. Stuart, ZS. f. Phys. 32, 262, 1925.

dichte die Intensität der Hg-Resonanzstrahlung sehr schnell sinkt, ist von Wood schon in einer seiner ersten Arbeiten über das optische Verhalten des Quecksilberdampfes erkannt worden *. Daß diese Intensitätsabnahme wenigstens zu einem großen Teile dadurch verursacht wird, daß die primär durch Einstrahlung der Resonanzlinie erregten Hg-Atome durch Zusammenstöße aus dem Zustand $2\,^3P_1$ in den metastabilen Zustand $2\,^3P_0$ überführt werden, haben wir durch früher publizierte Versuche wahrscheinlich gemacht **. Wood hat auch bereits qualitative Messungen über die Größe der Intensitätsabnahme bei verschiedenen Sättigungstemperaturen angestellt, doch sind sie quantitativ nicht auswertbar, weil er zur Erregung der Resonanz unmittelbar die Strahlung eines Hg-Bogens mit ihrer stark verbreiterten, vermutlich sogar in der Mitte selbstumgekehrten Linie verwandte, und infolge der mit wachsender Temperatur durch Drucksteigerung und Dopplereffekt zunehmenden Breite der Absorptionslinie im Resonanzrohr immer größere Teile der einfallenden Strahlung zur Absorption gelangten. Daher erhielt er bei höheren Drucken (100^0) ein Optimum der Helligkeit, während in Wahrheit die auf gleiche absorbierte Energie bezogene Fluoreszenzausbeute mit wachsendem Drucke immer nur sinken kann.

Bei unserer Versuchsanordnung dagegen diente als Lichtquelle die Resonanzlampe I, und überdies wurde wieder im Beobachtungsraum die Temperatur konstant auf $T_1 = 200^0$ gehalten und nur der Druck durch Veränderung von T_2 variiert. Für eine Versuchsreihe wurden zunächst (unter Ausschaltung des zweiten Kameraobjektivs und der Absorptionszelle) drei Aufnahmen bei $T_2 = 46^0$ mit Expositionszeiten von 1, 2 und 4 Min. durchgeführt, dann je drei weitere Aufnahmen bei erhöhtem T_2 und zum Schluß auf dieselbe Platte noch eine Aufnahme bei $T = 46^0$, um die Konstanz der Primärlampe zu kontrollieren, die sich durchaus befriedigend erwies ***. Die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Dampfdrucke und Intensitäten der Resonanzstrahlung sind in Tabelle 1 zusammengestellt, Fig. 2 gibt den Verlauf der Intensität als Funktion des Dampfdruckes wieder. Es zeigt sich, daß bei $T_2 = 98^0$ die Helligkeit nur eben merklich gesunken war, was unsere Wahl von 46^0 als

* R. W. Wood, Phys. ZS. **13**, 353, 1912; R. W. Wood and M. Kimura, Phil. Mag. **32**, 329, 1916.

** W. Orthmann und Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. **35**, 626, 1926.

*** Die bei Messungen mit der Photozelle oft so sehr störenden zeitlichen Intensitätsschwankungen der Resonanzlinie werden also bei den photographischen Aufnahmen herausgemittelt.

Tabelle 1.

Nr.	1	2	3	4	5
Temperaturen	46	98	125	155	175
Hg-Dampfdruck in mm	0,01	0,25	0,75	3,43	7,3
Intensität der Resonanzstrahlung.	100	etwa 90	etwa 55	25	etwa 10

Ausgangstemperatur gerechtfertigt erscheinen ließ: die dadurch etwas erhöhte Dampfdichte bietet den Vorteil, daß die Resonanzstrahlung sich schon praktisch ganz auf einen scharf begrenzten Fleck an der Eintrittsstelle des Primärlichtes zusammengezogen hat, während man etwa bei Zimmertemperatur noch einen merklich tief eindringenden und ziemlich diffusen leuchtenden Kegel erhält, dessen totale Intensität auf den Photogrammen schlecht mit den bei höheren Drucken gewonnenen Bildern zu vergleichen ist. Andererseits ist aber jetzt erwiesen, daß selbst bei $T_2 = 98^0$, desto mehr also bei 46^0 die Ausbeute der Fluoreszenz gegenüber der bei den tiefsten Drucken auftretenden, d. h. gegen 100 % noch nicht wesentlich geschwächt ist. Bei $T_2 = 125^0$ war die Intensität noch nicht ganz auf die Hälfte gesunken (d. h. die 4-Minutenexposition war jetzt wenig heller als vorher die bei 2 Min.), bei 155^0 betrug sie nur mehr $^1/_4$ (die 4-Minutenexposition war gerade so hell wie die bei 1 Min. und $T_2 = 46^0$): der „Halbwertdruck der Auslöschung" liegt somit, wie sich am besten durch Vergleich der Aufnahmen 1 und 4 bestimmen läßt, etwas oberhalb von 1 mm Hg. Daraus erhält man, wenn man wieder für den Radius der angeregten Atome Hg $2\,^3P_1$ das 3,4 fache des normalen Radius, für die anderen Atome diesen Radius selbst einsetzt, nach der bekannten von Stern und Volmer angegebenen Gleichung*, eine Ausbeute an auslöschenden Zusammenstößen von 75 %, also einen Wert zwischen den von Stuart für Zusammenstöße mit O_2 und H_2 erhaltenen (100 % bzw. 70 %). Man hat somit keinerlei Ursache, bei diesem Prozeß für die Wechselwirkung zwischen den Hg-Atomen eine größere Wirkungssphäre anzunehmen, als sie der kinetischen Gastheorie entspricht**.

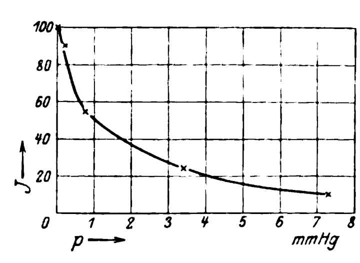


Fig. 2. Intensität der Hg-Resonanz als Funktion des Hg-Dampfdruckes.

* O. Stern und M. Volmer, Phys. ZS. 20, 183, 1919.

** Es muß betont werden, daß die Art der Auslöschungsprozesse beim Zusammenstoß mit H_2 und O_2 einerseits, mit Hg andererseits eine ganz verschiedene

Vergleicht man die beiden hier erhaltenen Ergebnisse mit den von anderen Beobachtern mitgeteilten Resultaten, so erhält man eine weitere Bestätigung der von Nordheim* theoretisch begründeten Behauptung, deren Richtigkeit von Datta** auch schon für einen Einzelfall experimentell geprüft worden ist: die Wechselwirkung zwischen gleichartigen Atomen reicht infolge einer Art von Resonanz („Kommensurabilität") über extrem große Entfernungen, wenn die daraus resultierende Störung mit einem Minimum von zusätzlicher Energieübertragung verbunden ist***. Außerordentlich empfindlich ist daher gegen Erhöhung des Dampfdruckes die Polarisation der Resonanzstrahlung in schwachen Magnetfeldern, in denen die Zeemanaufspaltung noch klein ist, sogar gegenüber der natürlichen Linienbreite. Nach Keussler beträgt für die Polarisation der Hg-Linie 2537 in schwächsten Magnetfeldern bzw. bei Abwesenheit eines Feldes der „Empfindlichkeitsfaktor" (d. h. die Zahl, mit der man die gaskinetischen Stöße multiplizieren müßte, um nach der Gleichung von Stern und Volmer den beobachteten Halbwertdruck der Depolarisation zu erhalten) etwa 400****, in stärkeren Feldern (etwa 800 Gauß), in deren Anwesenheit die Zeemankomponenten bereits meßbar auseinandertreten, also ihre Trennung die Dopplerbreite der Linien übertrifft, sinkt er beträchtlich, wenn schon der unter gleichen Bedingungen von Schütz aufgefundene Empfindlichkeitsfaktor = etwa 50 nach Keusslers Meinung zu klein ist. Ähnlich finden wir einen Empfindlichkeitsfaktor von der Größenordnung 100, wenn es sich um eine Verbreiterung der Linie handelt, die mit ihrer Dopplerbreite vergleichbar ist ($\Delta\nu \sim 1{,}7:10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-1} = 2{,}1\,.\,10^{-6}$ Volt). Für die relativ sehr große Energiedifferenz von

---

ist: dort vollständige Abgabe der Erregungsenergie, hier nur Überführung nach $2\,{}^3P_3$. Zieht man dagegen zum Vergleich andere Zusammenstöße heran, deren auslöschende Wirkung gleichfalls in der Überführung nach $2\,{}^3P_0$ besteht, also etwa mit Edelgasen, so erhält man für die Zusammenstöße mit Hg-Atomen eine extrem große Ausbeute, nämlich 75 % gegen 0,02 % für He, 0,2 % für O_2 oder 1,2 % für N_2.

* L. Nordheim, ZS. f. Phys. **36**, 496, 1926, wo auch weitere Literaturangaben zu finden sind.

** G. L. Datta, ebenda **37**, 625, 1926.

*** Auch W. Schütz, ebenda **35**, 260, 1925 hat bereits eine Anzahl von Prozessen zusammengestellt, bei denen solche anomal große Wirkungsradien auftreten, ohne jedoch auf den hier betonten Zusammenhang hinzuweisen. Dagegen wird derselbe ausführlich behandelt von Franck in einem Artikel über den Wirkungsquerschnitt bei atomaren Stoßprozessen (Naturwissenschaften **14**, 211, 1926).

**** V. Keussler, Ann d. Phys. **82**, 793, 1927. Für die Depolarisation der Na-Dampfresonanz im feldfreien Raume errechnet Datta sogar einen Empfindlichkeitsfaktor von 10^4.

0,2 Volt dagegen, die bei der Überführung der Hg-Atome von $2\,^3P_1$ nach $2\,^3P_0$ aufgenommen werden muß, ist der Wirkungsradius nicht mehr größer als für sonstige mit einer Impulsübertragung verbundene Stöße. Der Übergang der Na-Atome von $2\,^2P_{3/2}$ nach $2\,^2P_{1/2}$ findet zwar auch zwischen zwei diskreten Energieniveaus statt, die dabei zu überwindende Energiedifferenz beträgt aber nur etwa den hundertsten Teil von 0,2 Volt, und so findet man für diesen Prozeß wieder einen Wirkungsradius von Na-Atom gegen Na-Atom, der den von H_2-Molekülen um das etwa 20fache übersteigt*. Es mag noch daran erinnert werden, daß natürlich die Absolutwerte der Empfindlichkeitsfaktoren bei analogen Prozessen für verschiedene Atomarten, oder sogar für die verschiedenen Linien eines Atomes sehr ungleich sein können, wie das ja z. B. schon aus den Messungen Dattas und Hanles über die Polarisation der Na-Resonanzstrahlung im Vergleich mit den hier angeführten Quecksilberbeobachtungen hervorgeht. Und selbst für die zweite Hg-Resonanzlinie 1849 Å sind vermutlich sehr viel größere Wirkungssphären gegenüber Stoßverbreiterung usw. zu erwarten als für die Linie 2537 Å.

Schließlich bedarf die im Vorangehenden wiederholt betonte Einschränkung, inwiefern man bei diesen Wechselwirkungsprozessen zwischen gleichartigen Atomen überhaupt von „Wirkungsradien R" sprechen könne, noch einer Erläuterung. In den Versuchen von Datta ist für ein bestimmtes schwaches Magnetfeld $\mathfrak{H}$ die zur Zerstörung der Polarisation zu übertragende Energie durch die Abstände zwischen den Zeeman-Niveaus festgelegt, die Zahl der wirksamen depolarisierenden Stöße ist proportional dem Druck p und aus dem Halbwertdruck der Depolarisation läßt sich ein Wirkungsradius eindeutig berechnen; aber für jedes Magnetfeld besitzt R einen anderen Wert, der erst schnell, dann langsamer mit wachsendem H abnimmt (Fig. 8 bei Datta). Handelt es sich dagegen um die Verbreiterung der Linie durch die Wechselwirkung zwischen den Atomen, so ist die zu einer weiteren Vergrößerung der Linienbreite zu

* W. Schütz, a. a. O.; ferner ZS. f. Phys. **38**, 882, 1926. Auf die überraschend große Wirkung der Erhöhung des Na-Dampfdruckes selbst im Vergleich mit der von Fremdgaszusätzen in den Versuchen von Wood und Mohler über das Auftreten beider D-Linien in der Resonanzstrahlung des Na bei Einstrahlung nur einer D-Linie war schon in der ersten Auflage der Monographie über Fluoreszenz und Phosphoreszenz (Berlin, Springer 1921, S. 23) hingewiesen worden, allerdings mit dem Bedenken, es könnte bei der Temperaturerhöhung an dem Na eine größere Menge H_2 freigemacht worden sein. Da dieser eventuelle Einwand noch immer erhoben werden kann, wäre eine Wiederholung der Versuche wohl wünschenswert.

übertragende Energie nicht von einem konstanten Parameter (wie vorher von der Feldstärke $\mathfrak{H}$) abhängig, sondern je größer die Linienbreite schon ist, desto größerer Zusatzenergie bedarf es, um sie noch weiter zu erhöhen, und desto kleiner wird somit relativ die Zahl der nützlichen Stöße oder auch: desto kleiner wird R. Die Linienbreite nimmt also nicht proportional mit dem Druck zu, sondern langsamer als dieser. In unserer Beobachtung kommt dies zahlenmäßig nicht zum Ausdruck, da wir ja nur die Größenordnung der wirksamen Stoßzahl festzustellen gesucht haben. Dagegen ist, als wir die hier beschriebenen Versuche bereits abgeschlossen hatten, eine neue Arbeit von Schütz erschienen, die teilweise dieselben Probleme für die D-Linien der Na behandelt. Schütz* findet, daß tatsächlich bei Steigerung des Natriumdampfdruckes die Breite der O-Linien nicht proportional mit p wächst, sondern wenigstens bei kleinen Drucken langsamer als p; er sucht seine Beobachtungen durch eine Proportionalität zwischen Halbwertbreite und $\sqrt{p}$ darzustellen (was allerdings nur für ein kleines Druckintervall gelingt), ohne dafür eine theoretische Begründung zu geben. Wenn unsere obige Überlegung richtig ist, so erklärt sie die zu langsame Zunahme der Linienbreite mit wachsendem Druck, über die genauere Form der Funktion aber ließe sich erst etwas aussagen, wenn das Gesetz bekannt wäre, nach dem der Wirkungsradius mit der bei der Wechselwirkung zu übertragenden Energie zusammenhängt. Erst wenn bei immer wachsendem Druck und wachsender Linienbreite die Größe des Wirkungsradius sich dem normalen gaskinetischen Werte annähert, wird sie konstant und dann sollte die Linienbreite proportional mit dem Druck wachsen**.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1927.

---

* W. Schütz, ZS. f. Phys. **45**, 30, 1927.

** Nicht im Einklang stehen diese letzten Überlegungen mit den Angaben von Trumpy (ZS. f. Phys. **40**, 594, 1926), wonach die Breite der Hg-Linie 2537 in Absorption, die infolge hohen Fremdgasdruckes von 10 bis 36 Atmosphären schon weit größer sein muß als der Dopplerbreite entspricht, durch „Kopplungseffekte“ noch beträchtlich anwächst, wenn man den Hg-Dampfdruck selbst von 0,005 auf 0,07 mm erhöht; auch mit unseren experimentellen Ergebnissen scheint diese Trumpysche Angabe in einem gewissen Widerspruch zu stehen.



(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

Über die paramagnetische Drehung der Polarisationsebene.

Von **R. Ladenburg** in Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. August 1927.)

Die vom Verfasser früher aufgestellte Theorie der „paramagnetischen Drehung der Polarisationsebene“ wird auf Grund einiger Bemerkungen von J. Frenkel und C. G. Darwin in mehreren Punkten verbessert (§ 1 und 2). Durch quantitative Abschätzung wird untersucht, wann dieser neue paramagnetische Effekt den gewöhnlichen diamagnetischen Effekt überwiegt und warum er an den Absorptionslinien von Gasen nicht merklich ist (§ 3 a). Ferner werden die Beobachtungen J. Becquerels und seiner Mitarbeiter in Leiden an Kristallen seltener Erden bei tiefer Temperatur diskutiert, die alle charakteristischen Züge der paramagnetischen Drehung aufweisen: starke Zunahme der Magnetorotation mit abnehmender Temperatur analog dem Curieschen oder Weissschen Gesetz, Unsymmetrie der Intensität der rechts und links zirkular polarisierten Komponenten beim longitudinalen Zeemaneffekt einiger scharfer Absorptionslinien und entsprechende Unsymmetrie, eventuell entgegengesetztes Vorzeichen der Magnetorotation beiderseits dieser Linien.

1. Wie ich vor zwei Jahren zeigte*, gibt es neben der gewöhnlichen Drehung der Polarisationsebene, die auf dem Zeemaneffekt beruht, eine spezifische temperaturabhängige Drehung paramagnetischer Körper. Unter dem Einfluß des Magnetfeldes findet nach Langevin eine durch die Temperaturbewegung gestörte Einstellung der „Elementarmagnete“ in die Feldrichtung statt, dadurch entsteht eine Vorzugsdrehrichtung der den Paramagnetismns erzeugenden rotierenden Elektronen; die gleichen, relativ locker gebundenen Elektronen unvollständiger Zwischenschalen bzw. Untergruppen vermitteln die optischen Erscheinungen, daher wird bei Beobachtung parallel der Feldrichtung ein Unterschied der Intensität der positiv und negativ (der „links und rechts“) zirkular polarisierten Zeemankomponenten in Emission sowohl als in Absorption eintreten, und wegen des allgemeinen Zusammenhanges zwischen Absorption und Dispersion eine Drehung der Polarisationsebene (vgl. Fig. 1 a). Diese „paramagnetische“ Drehung muß sich der universalen „diamagnetischen“ Drehung überlagern, und es wird von der relativen Stärke dieser beiden Effekte abhängen, ob die paramagnetische Wirkung nachweisbar ist bzw.

* R. Ladenburg, ZS. f. Phys. 34, 898, 1925.



ob sie gar überwiegt. In der genannten Arbeit wurde der neue Effekt, dessen Existenz übrigens früher vielfach vermutet worden ist*, formelmäßig dargestellt und eine Reihe von Beobachtungen wie die „Anomale Rotationsdispersion gefärbter Lösungen", die negative Drehung einiger paramagnetischer Salze und ihre in einigen Fällen beobachtete starke Temperaturabhängigkeit auf diese Weise gedeutet.

2. Bei der Rechnung geht man am einfachsten gerade so vor wie in der korrespondenzmäßigen Quantentheorie der Dispersion**: Man ordnet den möglichen Absorptionslinien der Substanz, d. h. deren Quantensprüngen aus dem Normalzustand, „virtuelle Oszillatoren" zu, behaftet mit einem magnetischen Moment μ, das ein Mittelwert der Momente der zwei Zustände ist, zu denen die betrachtete Linie gehört, und zwar muß man im longitudinalen Magnetfeld den einzelnen polarisierten Komponenten entsprechende positive und negative zirkulare Oszillatoren $\mathfrak{N}_+$ und $\mathfrak{N}_-$ zuordnen, deren Eigenfrequenzen um die Larmorfrequenz vergrößert bzw. verkleinert sind; ihre „Stärke" f (s. u.) ist durch die Übergangswahrscheinlichkeit der zugehörigen Zeemankomponenten bestimmt und gemäß den bekannten Intensitätsregeln von der Neigung der Atomachse gegen die Feldrichtung abhängig. Die paramagnetische Drehung entsteht dann dadurch, daß infolge der Langevinschen Einstellung $\mathfrak{N}_+ \neq \mathfrak{N}_-$ ist (vgl. unten). Ich habe seinerzeit die Verhältnisse dadurch approximiert, daß ich annahm, die positiven virtuellen Oszilla-

* Drudes Hypothese der Molekularströme hat gewisse Berührungspunkte mit der vorgetragenen Theorie. Allerdings hat ihr Verfasser in Unkenntnis der Langevinschen Theorie geglaubt, daß seine Hypothese ebenso auf dia- wie auf paramagnetische Körper anwendbar sei und hat auch die Temperaturabhängigkeit nicht bemerkt. Übrigens konnte C. G. Darwin bei einer Nachprüfung die von Drude aus jener Hypothese abgeleitete Frequenzabhängigkeit der Drehung, die diese Theorie gerade von der „Hypothese des Halleffekts" (d. i. nichts anderes als die des Zeemaneffekts) unterscheidet, nicht bestätigen (Cambr. Phil. Soc. **22**, 817, 1925); vgl. ferner H. A. Lorentz, Enzykl. math. Wiss. **5** (22), 252, 1909; W. Voigt, Handb. d. El. u. d. Magn. **4**, 661, 1915; R. W. Roberts, J. H. Smith und S. S. Richardson, Phil. Mag. **44**, 917, 1922; **49**, 397, 1925, und besonders J. Dorfmann, ZS. f. Phys. **17**, 93, 1923, der deutlich den Zusammenhang anomaler Rotationsdispersion mit der durch paramagnetische Einstellung bewirkten verschieden starken Absorption positiv und negativ zirkularer Wellen erkannte.

** Siehe R. Ladenburg, a. a. O. J. Frenkel hat die ausführliche Berechnung vom klassischen sowohl wie vom quantentheoretischen Standpunkt aus durchgeführt (ZS. f. Phys. **36**, 216, 1925), C. G. Darwin hat diese Rechnung ergänzt und berichtigt (Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 314, 1926). Die Behandlung des Problems vom Standpunkt der Undulationsmechanik steht noch aus.



toren sprächen **nur** auf positiv rotierende Wellen an, und umgekehrt, und daß ich von dem der üblichen Formel nachgebildeten Ansatz

$$\frac{n_\pm^2 - 1}{n_\pm^2 + 2} = \frac{1}{3} \sum_s \frac{\varrho_{s,\pm}}{\omega_s^2 - \omega^2 \pm 2\,\omega o_L} \tag{1}$$

ausging. Dabei ist $\varrho = 4\pi \mathfrak{N} e^2/m$ die Voigtsche Abkürzung, $\omega = 2\pi c/\lambda$ die Frequenz in 2π Sekunden, ω_s die Eigenfrequenz und $o_L = -\frac{1}{2}\frac{e}{m_c}H$ die Larmorfrequenz*.

Gemäß der in der Zwischenzeit erschienenen Untersuchung von C. G. Darwin und W. R. Watson** ist jedoch dieser Ansatz wegen des, wenn auch praktisch sehr geringen, Ansprechens der positiven Oszillatoren auf negativ rotierende Wellen umzuändern in:

$$\frac{n_+^2 - 1}{n_+^2 + 2} = \frac{1}{3} \sum_s \frac{1}{\omega_s}\left(\frac{\varrho_{s,+}}{\omega_s - (\omega - o_L)} + \frac{\varrho_{s,-}}{\omega_s + (\omega - o_L)}\right), \tag{2 a}$$

$$\frac{n_-^2 - 1}{n_-^2 + 2} = \frac{1}{3} \sum_s \frac{1}{\omega_s}\left(\frac{\varrho_{s,+}}{\omega_s + (\omega + o_L)} + \frac{\varrho_{s,-}}{\omega_s - (\omega + o_L)}\right). \tag{2 b}$$

Der Faktor $\frac{1}{\omega_s}$ ist nötig, um diesen Ansatz für $\varrho_+ = \varrho_-$ mit dem üblichen in Übereinstimmung zu bringen.

Wie man sieht, liegt die Resonanzstelle der positiven Oszillatoren in Gleichung (2a), die sich auf die positive Welle bezieht, bei $\omega = \omega_s + o_L$ und in Gleichung (2b), die sich auf die negative Welle bezieht, bei $\omega = -(\omega_s + o_L)$.

Berechnet man aus (2a) in üblicher Weise die Drehung der Polarisationsebene, so findet man

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{\omega l}{4nc}(n_-^2 - n_+^2) \\ &= \frac{\omega^2 l}{2nc}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \left[\sum_s \frac{(\varrho_{s,-} + \varrho_{s,+}) \cdot 2\,o_L}{(\omega_s^2 - \omega^2 + o_L^2)^2 - 4\,o_L^2\,\omega_s^2}\right. \\ &\quad \left. + \sum_s \frac{1}{\omega_s} \frac{(\varrho_{s,-} - \varrho_{s,+})(\omega_s^2 - \omega^2 + o_L^2)}{(\omega_s^2 - \omega^2 + o_L^2)^2 - 4\,o_L^2\,\omega_s^2}\right].\end{aligned} \tag{3}$$

Dies Ergebnis unterscheidet sich ein wenig von der entsprechenden früher erhaltenen Formel (3), und zwar, abgesehen von einem geringen Unter-

* Seinerzeit wurden diesbezüglich die Buchstaben ν, ν_s und ω benutzt, wegen der Verwechslung mit Schwingungszahlen sind sie in obiger Weise abgeändert.

** Proc. Roy Soc. (A) **114**, 474, 1927.

schied in dem Gebiet zwischen den Zeemankomponenten, dadurch, daß außerhalb der Zeemankomponenten die Frequenzabhängigkeit des zweiten, des paramagnetischen Anteils angenähert die Form

$$\frac{\omega^2}{\omega_s} \frac{1}{(\omega_s^2 - \omega^2)} \tag{4a}$$

besitzt, während sie früher

$$\frac{\omega}{\omega_s^2 - \omega^2} \tag{4b}$$

lautete. Die Form (4a) stimmt nun genau mit der von Drude aus seiner oben in Anm. 1, S. 169 genannten Hypothese der Molekularströme abgeleiteten überein und wurde auch von J. Frenkel* bei seiner quantentheoretisch-korrespondenzmäßigen Berechnung der paramagnetischen Drehung gewonnen (vgl. auch C. G. Darwin**); sie unterscheidet sich praktisch nur in größerer Entfernung von der Eigenfrequenz ω_s von der von mir früher erhaltenen Form (4b). C. E. Richards und R. W. Roberts***, die kürzlich diese beiden Formen der Frequenzabhängigkeit wegen meiner diesbezüglichen Untersuchung über die paramagnetische Drehung an verschiedenen Ferrisalzlösungen prüften, konnten praktisch keinen wesentlichen Vorzug der einen vor der anderen feststellen. C. G. Darwin und W. R. Watson fanden sogar meinen ursprünglichen Ansatz (4b) bei Sauerstoffgas besser mit den Versuchsergebnissen von Siertsema und von Sirk übereinstimmend als die Form (4a). Natürlich besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen Formen der Frequenzabhängigkeit und derjenigen, die die gewöhnliche diamagnetische Drehung [die erste Summe der Gleichung (3)] liefert, nämlich

$$\frac{\omega^2}{(\omega_s^2 - \omega^2)^2},$$

diese hat den charakteristischen symmetrischen Verlauf beiderseits der Eigenfrequenz ω_s, während die paramagnetische Drehung [Formel (4a) sowohl wie (4b)] dem Dichroismus der beiden zirkularen Wellen entsprechend unsymmetrisch beiderseits der Absorptionslinie verläuft, ähnlich wie der Brechungsquotient selbst (vgl. Fig. 1a und b, in der in bekannter Weise neben den Verlauf der beiden Brechungsquotienten n_+ und n_- die die Drehung bestimmende Differenz $n_- - n_+$ eingezeichnet

---

* A. a. O.

** A. a. O.

*** Phil. Mag. 8, 770, 1927.

ist*). Dadurch entsteht auch die Möglichkeit negativer Drehung außerhalb der Absorptionslinie, — ob auf der lang- oder der kurzwelligen Seite, hängt von dem Vorzeichen von $\varrho_- - \varrho_+ = 4\pi e^2/m\,(\mathfrak{N}_- - \mathfrak{N}_+)$ ab. Wegen der Beziehung**

$$\mathfrak{N}_s = N \cdot f_s = N A_{ki} \frac{\tau_{ki}}{3} \frac{g_k}{g_i}$$

(wobei der Eigenfrequenz $\omega_s = 2\pi\nu_s$ der Quantenübergang $k - i$ zugeordnet wird, f_s die „Stärke" des virtuellen Oszillators, A die Übergangswahrscheinlichkeit bedeutet, g_k und g_i die statistischen Gewichte der zwei Zustände sind und $\tau_{ki} = \frac{3\,m\,c^3}{8\,\pi^2 e^2 \nu_{ki}^2}$ ist) wird das Vorzeichen von $\mathfrak{N}_- - \mathfrak{N}_+$ durch die Differenz $A_{\sigma-} - A_{\sigma+}$ der Wahrscheinlichkeiten der beiden zirkularen Komponenten bestimmt, und dementsprechend nach W. Pauli jr.*** verschieden, je nachdem die Änderung der „inneren" Quantenzahl bei dem betrachteten Übergang $\Delta j = \pm 1$ oder 0 ist.

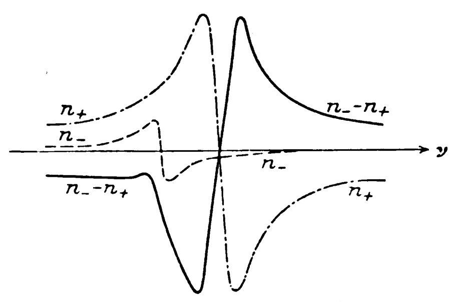


Fig. 1a. Paramagnetische Drehung.

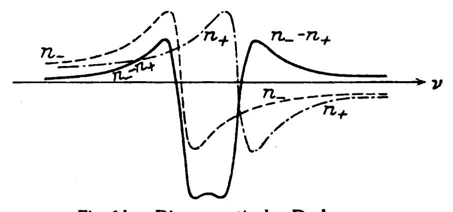


Fig. 1b. Diamagnetische Drehung.

Da außerdem nach Langevin die Anzahl der Atome in den verschieden orientierten Quantenzuständen von der Temperatur abhängt, wird

$$\mathfrak{N}_- - \mathfrak{N}_+ = \pm \frac{2}{3} \mathfrak{N} \frac{\mu H}{kT}, \tag{5 a}$$

falls

$$\mathfrak{N}_- + \mathfrak{N}_+ = \mathfrak{N}, \tag{5 b}$$

---

* Die Figuren sind durch das Absorptionsgebiet hindurch gezeichnet, während die Formeln (1) bis (3) nur außerhalb gelten. Ähnliche Figuren zur Kennzeichnung der paramagnetischen Wirkung bei J. Dorfmann, a. a. O. S. 103. In Fig. 1a ist $\mathfrak{N}_+ > \mathfrak{N}_-$ angenommen, klassisch erwartet man stets $\mathfrak{N}_+ < \mathfrak{N}_-$, quantentheoretisch sind beide Fälle möglich, siehe Text.

** Vgl. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921. H. A. Kramers, Nature **113**, 673; **114**, 310, 1924.

*** Siehe R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **39**, 903, Anm. 1, 1925. Vgl. auch J. Frenkel, a. a. O.

d. h. gleich der Gesamtzahl von Oszillatoren angesetzt wird*. Im Fall der Gültigkeit des Weissschen Gesetzes [$\varkappa(T+\theta) = \text{const}$] an Stelle des Curieschen $\varkappa T = \text{const}$ für die Suszeptibilität $\varkappa$ ist eventuell auch in (5 a) T durch $T+\theta$ zu ersetzen.

3. Zur Beurteilung, ob und wann der paramagnetische Anteil der Drehung merklich oder gar vorherrschend ist, schreibt man (3) mit Berücksichtigung von (5a) in der außerhalb der Zeemankomponenten gültigen Form

$$\chi = \left[\frac{(n^2+2)\,.\,\omega}{3\,(\omega_s^2-\omega^2)}\right]^2 \frac{\varrho\, l\, o_L}{c\,.\,n}\left\{1 \pm \frac{\mu H}{3\,k T}\,\frac{\omega_s^2-\omega^2}{\omega_s\, o_L}\right\}.$$

Das doppelte Vorzeichen entspricht den beiden Möglichkeiten $\Delta j = \pm 1$ oder 0.

Für $\lambda - \lambda_s = 1$ Å, grünes Licht ($\lambda \sim 5{,}5\,.\,10^{-5}$ cm), ein Bohrsches Magneton $\mu = 0{,}92\,.\,10^{-20}$, $T = 300$ und normalen Zeemaneffekt $o_L = 0{,}88\,.\,10^7\,.\,H$ wird die geschweifte Klammer

$$\sim 1 \pm 0{,}01.$$

Der paramagnetische (p-) Anteil wird also erst nachweisbar oder gar vorherrschend

a) in größerem Abstande von der Eigenfrequenz — z. B. in flüssigen oder festen Substanzen, wo an und für sich die Drehung infolge großer Atomzahl (großen Werten von ϱ) groß ist, — besonders dann, wenn μ mehreren Magnetonen entspricht. Dieser Fall ist in Lösungen von Fe-Salzen oder Verbindungen seltener Erden ($Er^{\cdots}$, $Pr^{\cdots}$) verwirklicht, und hier wird, wie schon von Dorfmann betont und früher besprochen wurde, tatsächlich ein Fig. 1 a ähnlicher Verlauf „anomaler Rotationsdispersion" und bisweilen negative Magnetorotation beobachtet.

Allerdings ist diese Deutung der Beobachtungen nicht ganz einwandfrei. J. Becquerel hat in einem bestimmten Falle gezeigt**, daß die Unsymmetrie und das entgegengesetzte Vorzeichen der Rotationsdispersion beiderseits der relativen breiten Absorptionsbande 577 des Tysonit (der $Nd^{\cdots}$ und $Pr^{\cdots}$ enthält) sich durch Überlagerung zweier symmetrischer Kurven erklärt: kühlt man nämlich den Kristall mit flüssiger Luft, so spaltet die Bande in zwei schärfere Linien und beiderseits der einen ist die Drehung symmetrisch positiv, beiderseits der anderen symmetrisch negativ. Diese Erscheinung hängt jedenfalls nicht unmittelbar mit paramagnetischen

* Ich habe seinerzeit (a. a. O.) $\mathfrak{N}_- + \mathfrak{N}_+ = 2\,\mathfrak{N}$ und $\mathfrak{N}_- - \mathfrak{N}_+ = \frac{4}{3}\,\mathfrak{N}\,\frac{\mu H}{k T}$ gesetzt.

** Phil. Mag. **16**, 153, 1908.

Eigenschaften zusammen, sondern beruht auf dem anomalen Rotationssinn zirkular polarisierter Zeemankomponenten mancher Bandenlinien*. Die moderne Bandentheorie und die Berücksichtigung der Einwirkung eines Magnetfeldes auf Bandenlinien gibt hiervon bis zu einem gewissen Grade Rechenschaft**, während man früher zur Deutung dieses Effekts bekanntlich die Wirkung positiver Elektronen angenommen hat. Diese Beobachtung mahnt zur Vorsicht; solange es sich um unaufgelöste Banden und nicht um scharfe Linien einzelner Elektronenfrequenzen handelt, ist die Deutung derartiger Erscheinungen zweifelhaft.

Bei Absorptionslinien von Gasen scheint die paramagnetische Drehung nicht nachweisbar zu sein, da sie in kleinem Abstande von der gewöhnlichen diamagnetischen Drehung verdeckt ist und da in größerem Abstande überhaupt keine Magnetorotation nachweisbar ist. Daher ist der Verlauf beiderseits der H_α-Linie des H ***, der D-Linien des Na ****, an der Cd-Linie 2288 und den Tl-Linien † 3776, 2768 innerhalb der Meßfehler von wenigen Prozent symmetrisch gemäß der üblichen Voigtschen Theorie, obwohl wenigstens je einer der Atomzustände, die den genannten Linien entsprechen, ein von 0 verschiedenes magnetisches Moment besitzt. Auch im Falle der Absorptionslinien des angeregten Neons, die deutliche, zum Teil beträchtliche anomale Dispersion zeigen ††, scheint trotz magnetischer Momente mehrerer Magnetonen keine Aussicht, den Effekt nachzuweisen.

b) Dagegen muß man einen starken paramagnetischen Effekt in festen Verbindungen oder Salzen des Eisens oder seltener Erden von Ionen mit großen μ-Werten bei Abkühlung auf tiefe Temperatur erwarten. In der Tat, wenn T von 300° abs. auf die Temperatnr der flüssigen Luft, des flüssigen H (20°) oder gar des flüssigen He (4°) sinkt, steigt der Effekt bei exakter Gültigkeit des Curieschen Gesetzes auf den 15- oder gar 75fachen Wert, und wenn zugleich μ mehreren Magnetonen entspricht und die Beobachtung in größerem Abstande der Absorptionsstellen erfolgt, muß der gesuchte Effekt den diamagnetischen weit überwiegen.

---

* Vgl. z. B. A. Dufour, Phys. ZS. **10**, 124, 1909. J. Becquerel, ebenda **8**, 632, 1907. R. W. Wood, ebenda **9**, 124, 1908; Phil. Mag. **15**, 274, 1908. Derselbe und G. Ribaud, Phil. Mag. **27**, 1009, 1914.

** W. Lenz, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 632, 1919. E. C. Kemble, Nat. Res. Counc. **11**, 337, 1926, Nr. 57.

*** R. Ladenburg, Ann. d. Phys. **38**, 349, 1912.

**** H. Senftleben, Diss. Breslau, Ann. d. Phys. **47**, 929, 1915. R. Minkowski, Diss. Breslau, Ann. d. Phys. **66**, 212, 1921.

† W. Kuhn, Math.-Phys. Mitt. Kgl. Dän. Ak. **7**, 12, 1926.

†† R. Ladenburg, H. Kopfermann, Agathe Carst, Berl. Ak. Ber. 1926, S. 256.

In der Tat hat J. Becquerel schon früher, besonders aber in neuerer Zeit, gemeinsam mit Kamerlingh Onnes und de Haas in Leiden an mehreren Kristallen seltener Erdsalze alle charakteristischen Erscheinungen der paramagnetischen Drehung beobachtet und hat sie neuerdings, wenigstens zum Teil und qualitativ, anscheinend ohne Kenntnis meiner Theorie durch paramagnetische Wirkung gedeutet.

Auf ähnliche Beobachtungen von G. J. Elias*, nämlich die starke Zunahme der Magnetorotation an festem Neodymnitrat bei Abkühlung mit flüssiger Luft (nahe proportional $1/T$), wurde bereits früher vom Verfasser hingewiesen. Noch deutlicher tritt dieser Effekt an Tysonit auf, dessen negative Drehung nach J. Becquerel, Kamerlingh Onnes und W. de Haas** bei Abkühlung von Zimmertemperatur auf die des flüssigen Heliums tatsächlich auf den 70fachen Wert steigt — im Violett auf rund 1000°. Folgende Tabelle ist aus den genannten Versuchen zusammengestellt.

Faradayeffekt in Tysonit bei tiefen Temperaturen.
Nach J. Becquerel und Kamerl. Onnes.

$\lambda =$	6391	5461	4850	4358	4150	4046	3800	Verhältnis der Temperat.
$-\chi$ bei 20,4° abs.	59°	83,5°	113°	153°	176°	190°	230°	—
χ^{20}/χ_{291}	—	13,1°	—	13,9°	—	13,9°	—	14,5
$-\chi$ bei 4,2° abs.	228°	—	458°	—	711,7°	—	941°	—
$\chi^{4,2}/\chi_{20,4}$	3,9	—	4,04	—	4,05	—	4,08	4,85

Man sieht die fast genaue Gültigkeit des Curieschen Gesetzes. Auch das negative Vorzeichen der Drehung wird wohl von paramagnetischer Wirkung herrühren. Eine ähnliche Zunahme proportional $1/T$ zeigt die Magnetorotation der Kristalle Parisit und Bastnaesit (die auch seltene Erdsalze enthalten); im Xenotim (das $Er^{\cdots}$ enthält) ist die Zunahme geringer (etwa 1 : 2, wenn man den Kristall von 20,3° auf 4,2° abkühlt). Übrigens haben J. Becquerel und H. Kamerlingh Onnes bereits 1908 darauf hingewiesen***, daß die von J. Becquerel**** gefundene Zunahme der Drehung in Tysonit und Parisit mit der Temperatur dem Curieschen Gesetz entspricht. Zugleich wird hier eine Unsymmetrie der Intensität

* Ann. d. Phys. **35**, 299, 1911, speziell S. 330.
** C. R. **181**, 831, 1925; siehe auch A. C. S. van Heel, Diss. Leiden 1925, Phys. Ber. **7**, 704, 1926.
*** Le Radium **5**, 238, 1908.
**** Ebenda S. 16.

der links und rechts zirkular polarisierten Komponenten und damit zusammenhängend eine Unsymmetrie der magnetischen Drehung beiderseits einiger Absorptionslinien des Xenotims beschrieben* (an $\lambda = 6572$ und 5252) — also gerade die Erscheinungen, die als unmittelbare Folge der paramagnetischen Einstellung der Elementarmagnete zu erwarten ist (siehe oben). Das gleichzeitig stattfindende, viel diskutierte Schmaler- und Schärferwerden der Absorptionsbanden wird man heute vielleicht durch das Absterben der Rotationen und Schwingungen der Atome deuten, die bei höherer Temperatur die vom Elektronensprung herrührende Absorptionslinie selbst verbreitern.

Die genannten Dissymmetrien verstärken sich nach den neueren Untersuchungen der Verfasser in Leiden bei weiterer Abkühlung beträchtlich** und werden schließlich bei der Temperatur des festen Wasserstoffs und des flüssigen Heliums so stark, daß die eine Komponente bei einzelnen Linien ganz verschwindet; bei manchen Linien ist die durch das Feld beschleunigte Komponente, bei anderen Linien die verzögerte die stärkere (vgl. die Theorie, nach der das Vorzeichen von $A_{\sigma-} - A_{\sigma+}$ davon abhängt, ob $\Delta j = \pm 1$ oder 0 ist).

Zugleich mit diesen Intensitätsdissymmetrien nimmt die magnetische Drehung nahe der intensiveren Komponente stärker zu als die auf der Außenseite der schwächeren Komponente, und bei der Temperatur des flüssigen und festen Wasserstoffs bekommt man bisweilen nur noch auf der einen Seite der Linie, und zwar hier eine große Drehung, während sie auf der anderen Seite ganz verschwunden ist***. So findet man auch Fälle, in denen die Drehung auf beiden Seiten der Linie verschiedenes Vorzeichen hat, also einen ähnlichen Verlauf zeigt wie der Brechungsquotient selbst. Man sieht, daß alle diese Erscheinungen genau damit übereinstimmen, was wir oben für den paramagnetischen Anteil der Drehung gefolgert haben — dieser überwiegt hier wegen der tiefen Temperatur vollständig den diamagnetischen Anteil.

---

* Siehe auch J. Becquerel, Phys. ZS. **8**, 639, 1907.

** C. R. **181**, 758, 839, 1925; siehe auch C. R. **146**, 625, 1908.

*** J. Becquerel, Phil. Mag. **16**, 153, 1908; Le Radium a. a. O., speziell S. 238.

Über die Zahl der Zusammenstöße bei der Diffusion langsamer Elektronen im elektrischen Felde.

Von **W. Harries** und **G. Hertz** in Halle a. d. S.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. September 1927.)

Es wird die mittlere Zahl der Zusammenstöße für die bei der Diffusion von langsamen Elektronen in einem Edelgas im elektrischen Felde auf die Auffangeplatte gelangenden Elektronen berechnet. Während die Zahl dieser Elektronen in hohem Maße von der elektrischen Feldstärke abhängig ist, wird ihre mittlere Stoßzahl durch das elektrische Feld nur wenig beeinflußt, und zwar stets vergrößert, unabhängig davon, ob die Diffusion in der Richtung des Feldes oder gegen das Feld stattfindet. Ferner wird die mittlere Stoßzahl für die Diffusion im feldfreien Zylinderkondensator berechnet. Endlich wird angegeben, wie der Ramsauer-Effekt in den Formeln für die Elektronendiffusion berücksichtigt werden kann.

Kürzlich hat der eine von uns* einige Überlegungen über die Bewegung langsamer Elektronen in einem Edelgase unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes mitgeteilt, deren wesentlichstes Ergebnis war, daß diese Bewegung in jedem Falle als ein Diffusionsvorgang aufgefaßt werden muß. Insbesondere ist die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen keineswegs durch ihre Geschwindigkeit, ihre mittlere Weglänge und die elektrische Feldstärke bestimmt, sondern in hohem Maße von den geometrischen Verhältnissen der Auffangeelektroden und der dadurch bedingten Verteilung der Elektronendichte abhängig. Ist v die Geschwindigkeit der Elektronen, λ ihre mittlere Weglänge, die zunächst noch als konstant angesehen wird, ϱ ihre Dichte, also die Anzahl der Elektronen in der Volumeneinheit, und γ die Beschleunigung, welche ein Elektron im elektrischen Felde in der Richtung der positiven X-Achse erfährt, so ergibt sich für die Zahl der Elektronen, welche in der Zeiteinheit durch die Oberflächeneinheit in der Richtung der positiven X-Achse mehr hindurchwandern als in der umgekehrten Richtung:

$$N = -\frac{v\lambda}{3}\frac{d\varrho}{dx} + \frac{1}{3}\frac{\varrho\gamma\lambda}{v}. \tag{1}$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß der Energiezuwachs, den ein Elektron im elektrischen Felde beim Durchlaufen eines freien Weges erfährt, klein ist gegenüber der Energie des Elektrons.

Für die Theorie der Gasentladungen sowie für die Auswertung von experimentellen Ergebnissen über das Verhalten langsamer Elektronen, insbesondere von Versuchen über die bei Zusammenstößen auftretenden

* G. Hertz, ZS. f. Phys. **32**, 298, 1925.

Energieverluste und über die Ausbeute bei anregenden oder ionisierenden Stößen, ist es wichtig, die Zahl der Zusammenstöße zu kennen, welche ein Elektron beim Durchlaufen einer bestimmten Strecke erlitten hat. Wir wollen daher die folgende Aufgabe behandeln: Zwischen zwei im Abstand a voneinander befindlichen Kondensatorplatten P_0 und P_a bestehe ein elektrisches Feld bekannter Feldstärke und der Raum zwischen den Kondensatorplatten sei mit einem Edelgase gefüllt. Von der einen Platte mögen in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit eine bestimmte Zahl von Elektronen ausgehen*, von denen ein Teil durch Diffusion im Felde auf die andere Platte gelangt. Wie groß ist die mittlere Zahl der Zusammenstöße für die auf die Auffangeplatte gelangenden Elektronen?

Für einen speziellen Fall ist diese Frage bereits in der erwähnten Arbeit des einen von uns behandelt, nämlich für den Fall, daß die Elektronen mit der Geschwindigkeit Null von der einen Platte ausgehen. In diesem Falle gelangen sämtliche Elektronen auf die Auffangeplatte** und man erhält die mittlere Stoßzahl für ein Elektron, indem man die Gesamtzahl der in der Zeiteinheit im gesamten Raume stattfindenden Stöße durch die Zahl N der in der Zeiteinheit auf die Auffangeplatte gelangenden Elektronen dividiert. Sie beträgt in diesem Falle $\frac{3}{4}\frac{a^2}{\lambda^2}$. Diese Methode versagt aber, wenn die Elektronen bereits mit einer bestimmten Anfangsgeschwindigkeit von der Platte P_0 ausgehen. In diesem Falle wird nämlich in der Regel die überwiegende Mehrzahl der Elektronen durch Rückdiffusion auf die Platte P_0 zurückgelangen und nur ein kleiner Bruchteil erreicht die Auffangeplatte. Das Verhältnis der Zahl der auf die Auffangeplatte kommenden Elektronen zu derjenigen der von der Platte P_0 ausgehenden ist für den feldfreien Fall z. B. von der Größenordnung $\frac{\lambda}{a}$, im Falle eines Gegenfeldes ist es noch kleiner. Dividiert man in diesem Falle die Gesamtzahl der in der Zeiteinheit stattfindenden Stöße durch die Zahl der in der Zeiteinheit auf die Auffangeplatte kommenden Elektronen, so erhält man eine Zahl, die sicher erheblich zu groß ist, da ja hierbei alle Zusammenstöße der infolge Rückdiffusion gar nicht auf die

* Da die mittlere Stoßzahl unabhängig sein muß von dem Orte auf der Platte P_0, von welchem die Elektronen ausgehen, so können wir die erhaltenen Formeln auch ohne weiteres auf den Fall anwenden, daß die Elektronen nicht von allen Punkten der Platte P_0 gleichmäßig emittiert werden, sondern daß sie z. B. nur von einem Punkte dieser Platte ausgehen. Wesentlich ist nur, daß die Platten so ausgedehnt sind, daß keine Elektronen durch seitliche Diffusion verloren gehen.

** Vgl. G. Hertz, l. c., Anm. 2 auf S. 303.



Auffangeplatte gelangenden Elektronen mitgezählt werden*. Es ist also nötig, von vornherein nur die Zusammenstöße derjenigen Elektronen zu zählen, welche später tatsächlich auf die Auffangeplatte gelangen. Dies ist durch einen einfachen Kunstgriff möglich, den wir zunächst an dem speziellen Falle der Diffusion im feldfreien Raume erläutern wollen. In diesem Falle ist $\gamma = 0$, die Differentialgleichung wird die der gewöhnlichen Diffusion mit der Diffusionskonstante $\frac{v\lambda}{3}$, und wir erhalten, wenn wir die x-Achse senkrecht zu den Platten und ihren Nullpunkt in die Platte P_0 legen, für die Elektronendichte einen linearen Abfall

$$\varrho = \frac{3N}{v\lambda}(a - x).$$

ϱdx ist hierbei die Zahl der zwischen x und $x + dx$ pro Flächeneinheit vorhandenen Elektronen; von diesen möge ein Bruchteil α im Laufe seines weiteren Weges auf die Auffangeplatte gelangen, während die übrigen durch Rückdiffusion zur Ausgangsplatte zurückkommen. Da jedes Elektron in der Zeiteinheit im Mittel $\frac{v}{\lambda}$ Zusammenstöße erleidet, ist die Zahl der im Gebiet zwischen x und $x + dx$ in der Zeiteinheit stattfindenden Zusammenstöße solcher Elektronen, die im weiteren Verlauf auf die Auffangeplatte gelangen werden:

$$\nu dx = \alpha \varrho \frac{v}{\lambda} dx.$$

Durch Integration über x und Division durch N ergibt sich daraus die gesuchte mittlere Stoßzahl für ein auf die Auffangeplatte gelangendes Elektron zu

$$n = \frac{1}{N}\int_0^a \alpha \varrho \frac{v}{\lambda} dx. \qquad (2)$$

Zur Berechnung dieser mittleren Stoßzahl ist es also nötig, die Größe α, die natürlich eine Funktion von x ist, zu kennen. Diese Größe α können wir ihrer Definition nach auch auffassen als die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron, welches sich in einem bestimmten Augenblick zwischen x und $x + dx$ befindet, im weiteren Verlauf des Vorganges auf die Auffangeplatte P_a gelangen wird. Die Größe dieser Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Punkt $x = x'$ können wir nun berechnen, indem wir

* Auf diese Weise erhält G. Glockler, Proc. Nat. Acad. **12**, 178, 1926, für die Diffusion im feldfreien Raume einen um den Faktor 3 zu großen Wert für die mittlere Stoßzahl.

für den Augenblick ein anderes Diffusionsproblem betrachten. Wir denken uns nämlich in diesem Punkte eine Elektronenquelle und untersuchen, welcher Bruchteil der von ihr ausgehenden Elektronen durch Diffusion auf die Auffangeplatte gelangt. Für die Berechnung einfacher ist der hiermit für unseren Zweck völlig äquivalente Fall, daß Elektronen gleichmäßig in allen Richtungen von den Punkten einer bei $x = x'$ liegenden zu den beiden Platten parallelen Ebene emittiert werden, wobei diese Ebene im übrigen für die Elektronen als durchlässig zu betrachten ist. Die Zahl der hierbei in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit der Platte P_0 kommenden Elektronen sei N_0, die der in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit der Platte P_a gelangenden Elektronen sei N_a. Wir haben also für $0 \leqq x \leqq x'$ $N = -N_0$, für $x' \leqq x \leqq a$ $N = N_a$ zu setzen und erhalten als Lösung unserer Diffusionsgleichung unter Berücksichtigung der Grenzbedingung, daß $\varrho = 0$ für $x = 0$ und für $x = a$:

Für: $0 \leqq x \leqq x'$ $\qquad \varrho_1 = \frac{3 N_0}{v \lambda} x,$

für: $x' \leqq x \leqq a$ $\qquad \varrho_2 = \frac{3 N_a}{v \lambda} (a - x).$

Die weitere Bedingung, daß für $x = x'$ $\varrho_1 = \varrho_2$ sein muß, ergibt

$$\frac{N_a}{N_0} = \frac{x'}{a - x'}$$

und damit die gesuchte Wahrscheinlichkeit

$$\alpha = \frac{N_a}{N_0 + N_a} = \frac{x}{a},$$

wobei x' schon wieder durch x ersetzt ist. Indem wir diesen Wert und denjenigen für ϱ in die Gleichung (2) einsetzen, erhalten wir

$$n = \frac{3}{\lambda^2} \int_0^a (a x - x^2)\, dx$$

oder

$$n = \frac{1}{2} \frac{a^2}{\lambda^2}.$$

Dies ist also die gesuchte mittlere Zahl der Zusammenstöße für die durch Diffusion im feldfreien Raume auf die Auffangeplatte gelangenden Elektronen. In vollkommen analoger Weise läßt sich die mittlere Stoßzahl nun auch für den Fall der Diffusion im elektrischen Felde berechnen. Genau wie in der früheren Arbeit führen wir unter der Annahme, daß der Energieverlust der Elektronen bei Zusammenstößen zu vernachlässigen

ist, die Geschwindigkeit v der Elektronen an Stelle von x mit Hilfe der Beziehung $v dv = \gamma dx$ in unsere Gleichung (1) ein, welche dann heißt:

$$-\frac{d\varrho}{dv} + \frac{\varrho}{v} = \frac{3N}{\gamma\lambda}. \tag{3}$$

Nennen wir die Geschwindigkeit, welche die Elektronen beim Erreichen der Auffangeplatte besitzen, v_a, so ergibt sich unter Berücksichtigung der Grenzbedingung $\varrho = 0$ für $v = v_a$:

$$\varrho = \frac{3N}{\gamma\lambda} v \log \frac{v_a}{v}. \tag{4}$$

Die mittlere Stoßzahl ist auch in diesem Falle durch die Gleichung (2) gegeben, wir haben nur noch die Größe α für den Fall der Diffusion im Felde zu berechnen. Wir betrachten dazu wieder die Diffusion von Elektronen, welche von den Punkten der Ebene $x = x'$ ausgesandt werden, und erhalten diesmal, wenn wir alle Bezeichnungen von der vorigen Überlegung beibehalten und die Geschwindigkeit der Elektronen bei $x = 0$ v_0 nennen,

$$\varrho_1 = \frac{3N_0}{\gamma\lambda} v \log \frac{v}{v_0}, \qquad \varrho_2 = \frac{3N_a}{\gamma\lambda} v \log \frac{v_a}{v}.$$

Die Bedingung, daß für $x = x'$ $\varrho_1 = \varrho_2$ sein muß, ergibt:

$$\frac{N_a}{N_0} = \frac{\log \dfrac{v}{v_0}}{\log \dfrac{v_a}{v}}$$

und daher:

$$\alpha = \frac{N_a}{N_0 + N_a} = \frac{\log \dfrac{v}{v_0}}{\log \dfrac{v_a}{v_0}}.$$

Einsetzen dieses Wertes sowie des Wertes von ϱ aus Gleichung (4) in die Gleichung (2) ergibt für die gesuchte mittlere Stoßzahl

$$n = \frac{3}{\gamma^2\lambda^2} \frac{1}{\log \dfrac{v_a}{v_0}} \int_{v_0}^{v_a} v^3 \log \frac{v_a}{v} \log \frac{v}{v_0}\, dv$$

oder

$$n = \frac{3}{16} \frac{1}{\gamma^2\lambda^2} \left(v_a^4 + v_0^4 - \frac{1}{2} \frac{v_a^4 - v_0^4}{\log \dfrac{v_a}{v_0}} \right).$$

Übersichtlicher wird das Resultat, wenn man an Stelle der Geschwindigkeit der Elektronen ihre kinetische Energie einführt. Nennt man die Anfangsenergie, mit welcher die Elektronen von der Platte P_0 ausgehen, E_0, und die Energie, mit welcher sie an der Platte P_a ankommen, E_a, so kann man unter Berücksichtigung der Beziehung $v_a^2 - v_0^2 = 2a\gamma$ die obige Gleichung in die folgende Form bringen:

$$n = \frac{a^2}{\lambda^2} \cdot F\left(\frac{E_a}{E_0}\right),$$

wobei

$$F(z) = \frac{3}{4} \frac{1}{(z-1)^2} \left(z^2 + 1 - \frac{z^2 - 1}{\log z}\right). \qquad (5)$$

Die mittlere Zahl der Zusammenstöße für die auf die Auffangeplatte gelangenden Elektronen ist also gleich dem Quadrat des Quotienten aus Plattenabstand und mittlerer Weglänge, multipliziert mit einem Zahlenfaktor, der nur von dem Verhältnis von Endenergie zur Anfangsenergie des Elektrons abhängt. Die Funktion $F(z)$, welche diesen Zahlenfaktor darstellt, ist in Fig. 1 dargestellt, und zwar ist das Verhältnis $z = \frac{E_a}{E_0}$ als Abszisse in logarithmischer Skale aufgetragen. In dieser Darstellung ist die Kurve symmetrisch um den Punkt $z = 1$; in der Tat geht die Gleichung (5) in sich selbst über, wenn man z durch $1/z$ ersetzt.

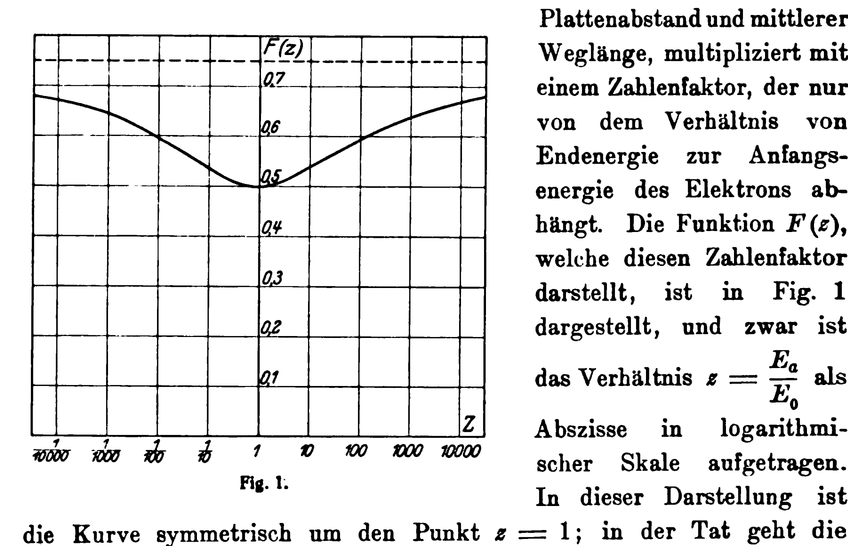


Fig. 1.

Für $z = 1$ ergibt sich $n = \frac{1}{2} \frac{a^2}{\lambda^2}$ in Übereinstimmung mit unserer vorigen Rechnung, denn $z = 1$ bedeutet ja Konstanz der kinetischen Energie der Elektronen, also Diffusion im feldfreien Raum. $z > 1$ bedeutet Diffusion in einem die Elektronen in der Richtung zur Auffängeplatte hin beschleunigenden Felde, $z < 1$ dagegen Diffusion in einem verzögernden Felde. Der in der früheren Arbeit betrachtete Fall der Diffusion von Elektronen, die die Platte P_0 mit der Geschwindigkeit Null verlassen, entspricht dem Werte $z = \infty$. Hierfür ergibt unsere

Funktion in der Tat den Grenzwert $\frac{3}{4}$ in Übereinstimmung mit dem früheren Resultat. Sehr auffallend ist zunächst, daß die mittlere Stoßzahl durch ein elektrisches Feld so wenig beeinflußt wird, daß sie stets zwischen $\frac{1}{2}\frac{a^2}{\lambda^2}$ und $\frac{3}{4}\frac{a^2}{\lambda^2}$ liegt, vor allem aber, daß sie sowohl durch ein verzögerndes als auch durch ein beschleunigendes Feld gegenüber dem feldfreien Falle stets vergrößert wird. Bei oberflächlicher Betrachtung würde man doch erwarten, daß die Elektronen, wenn sie durch ein Feld in der Richtung nach der Auffangeplatte hin beschleunigt werden, im Mittel weniger Zusammenstöße erleiden würden als im feldfreien Falle. Die Erklärung liegt wieder darin, daß es sich um einen Diffusionsvorgang handelt. Der Einfluß des elektrischen Feldes auf diesen Vorgang äußert sich hauptsächlich darin, daß die Zahl der auf die Auffangeplatte gelangenden Elektronen im Verhältnis zu derjenigen der durch Rückdiffusion auf die Ausgangsplatte zurückkommenden sehr stark geändert wird. Im Falle des beschleunigenden Feldes und der Anfangsgeschwindigkeit Null kommen sämtliche Elektronen auf die Auffangeplatte, im Falle des feldfreien Raumes ist es nur ein Bruchteil von der Größenordnung λ/a, und im Falle eines Gegenfeldes, welches so groß ist, daß die Elektronen beim Erreichen der Auffangeplatte gerade die Geschwindigkeit Null erreichen, wird dieser Bruchteil gleich Null, das heißt, nur verschwindend wenige erreichen die Auffangeplatte. Ein beschleunigendes Feld bewirkt gegenüber dem feldfreien Falle, daß außer den auch schon im feldfreien Falle auf die Auffangeplatte kommenden Elektronen noch eine weitere Anzahl von solchen Elektronen dahin gelangt, die im feldfreien Falle durch Rückdiffusion verloren gegangen wären. Diese neu hinzukommenden Elektronen liefern einen größeren Beitrag zur Stoßzahl, so daß die mittlere Stoßzahl infolge des Feldes zunimmt. Interessant ist auch die aus der Symmetrie der Kurve sich ergebende Folgerung, daß die mittlere Stoßzahl von Elektronen, welche gegen ein Feld diffundieren, das so groß ist, daß ihre Endgeschwindigkeit gerade Null wird, genau wie im Falle des beschleunigenden Feldes und der Anfangsgeschwindigkeit Null gleich $\frac{3}{4}\frac{a^2}{\lambda^2}$ ist.

Wichtig für die Auswertung von Messungen über Elektronendiffusion ist die Tatsache, daß die mittlere Stoßzahl bei kleinen Änderungen der Elektronenenergie sehr nahezu gleich der Stoßzahl für den feldfreien Fall bleibt. Man wird also zum Beispiel damit rechnen dürfen, daß die Energieverluste bei elastischen Zusammenstößen praktisch keinen

Einfluß auf die mittlere Stoßzahl bei der Diffusion im feldfreien Raum haben werden.

Bei den bisherigen Betrachtungen ist die mittlere Weglänge als Konstante betrachtet, während sie in Wirklichkeit nach den bekannten Versuchen von Ramsauer* und Mayer** von der Geschwindigkeit der Elektronen abhängt, in manchen Gasen sogar in sehr hohem Maße. Am Schluß dieser Arbeit soll kurz gezeigt werden, wie diese Veränderlichkeit der mittleren Weglänge in den Formeln für die Elektronendiffusion berücksichtigt werden kann. Bei experimentellen Untersuchungen über die bei den Zusammenstößen auftretenden Erscheinungen wird man im allgemeinen vorziehen, mit konstanter Elektronengeschwindigkeit zu arbeiten, also die Diffusion im feldfreien Raume zu benutzen, bei welcher der Ramsauereffekt keine Rolle spielt. Bei der Anwendung des bisher besprochenen Plattenkondensators ergibt sich dabei die experimentelle Schwierigkeit, daß die seitliche Ausdehnung der Platten groß sein muß gegen ihren Abstand, während dieser wieder groß sein muß gegenüber der mittleren Weglänge der Elektronen, damit man die Gleichungen der Elektronendiffusion anwenden kann. Sehr viel günstiger ist der Zylinderkondensator, und wir wollen daher das oben benutzte Verfahren auch zur Berechnung der mittleren Stoßzahl im feldfreien Zylinderkondensator verwenden. Auch hier kann man für ein an einem bestimmten Punkte befindliches Elektron die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es im weiteren Verlauf auf den Auffangezylinder gelangen wird, dadurch berechnen, daß man das Diffusionsproblem betrachtet, das sich ergibt, wenn von den Punkten eines durch den Ort des Elektrons gehenden konzentrischen Zylinders Elektronen emittiert werden.

Ist r_0 der Radius des Zylinders, von dem die Elektronen ausgehen, r_a der des Auffangezylinders und N die Zahl der in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit des Auffangezylinders gelangenden Elektroden, so lautet die Differentialgleichung für die Diffusion jetzt:

$$N \frac{r_a}{r} = -\frac{v\lambda}{3} \frac{d\varrho}{dr}.$$

Als Lösung ergibt sich unter Berücksichtigung der Grenzbedingung $\varrho = 0$ für $r = r_a$:

$$\varrho = \pm \frac{3 N r_a}{v\lambda} \log \frac{r_a}{r}.$$

* C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**, 513, 1921.

** H. F. Mayer, ebenda, S. 451, 1921.

Hierbei gilt das positive Vorzeichen, wenn $r_a > r_0$ ist, das negative, wenn $r_a < r_0$. Das positive Vorzeichen gilt also für den Fall der Diffusion vom inneren zum äußeren Zylinder, das negative für den der Diffusion vom äußeren zum inneren. Für die Größe α ergibt eine der früheren völlig analoge Betrachtung den Wert

$$\alpha = \frac{\log \frac{r}{r_0}}{\log \frac{r_a}{r_0}},$$

so daß wir für die mittlere Stoßzahl erhalten:

$$n = \frac{3}{\lambda^2} \frac{1}{\log \frac{r_a}{r_0}} \int_{r_0}^{r_a} r \log \frac{r_a}{r} \log \frac{r}{r_0} \cdot$$

Durch Integration ergibt sich

$$n = \frac{3}{4\lambda^2} \left(r_a^2 + r_0^2 - \frac{r_a^2 - r_0^2}{\log \frac{r_a}{r_0}} \right) \cdot$$

Durch eine einfache Umformung ergibt sich hieraus

$$n = \frac{(r_a - r_0)^2}{\lambda^2} F\left(\frac{r_a}{r_0}\right),$$

wobei die Funktion F wieder durch die Gleichung (5) gegeben ist. Bezüglich der mittleren Stoßzahl verhält sich die Diffusion im Zylinderkondensator also ganz analog zu derjenigen im Plattenkondensator im elektrischen Felde. Für den Grenzfall $\frac{r_a}{r_0} = 1$ erhalten wir auch hier wieder $n = \frac{1}{2} \frac{(r_a - r_0)}{\lambda^2}$, den Wert für den feldfreien Plattenkondensator. Im übrigen ist im Zylinderkondensator die mittlere Stoßzahl unabhängig davon, ob die Diffusion vom inneren zum äußeren oder vom äußeren zum inneren Zylinder erfolgt. Es gelten hierfür ganz ähnliche Überlegungen wie die oben für die Diffusion in einem beschleunigenden bzw. in einem verzögernden Felde angestellten.

Unter den bei experimentellen Untersuchungen in Betracht kommenden Verhältnissen wird die mittlere Stoßzahl im allgemeinen nur wenig

größer sein als $\frac{1}{2}\frac{(r_a - r_0)^2}{\lambda^2}$*. Natürlich gelten unsere Überlegungen nicht nur für den Fall, daß die Elektronen gleichmäßig von der einen Zylinderfläche ausgehen, sondern zum Beispiel auch für den Fall, daß sie nur von einem Punkte ausgehen, wie es zum Beispiel der Fall ist, wenn man Elektronen durch ein kleines Loch oder ein Drahtnetz in den Diffusionsraum eintreten läßt.

Zum Schluß soll noch kurz gezeigt werden, wie in der Theorie der Elektronendiffusion im elektrischen Felde der Ramsauereffekt berücksichtigt werden kann. Wie schon oben gesagt, spielt dieser Effekt unter Umständen eine große Rolle, besonders wird das der Fall sein, wenn die Elektronen am Anfang oder am Ende ihrer Bahn sehr kleine Geschwindigkeit haben**. Da die Abhängigkeit der mittleren Weglänge von der Elektronengeschwindigkeit für die verschiedenen Gase verschieden und nicht durch eine einfache Formel darzustellen ist, so ist man dabei auf numerische oder graphische Integration angewiesen. Für den Fall des Plattenkondensators läßt sich das auf folgende Weise durchführen: Multiplizieren wir die Diffusionsgleichung in der Form (3) mit λ und ersetzen wir dann $-\lambda\frac{d\varrho}{dv}$ durch $\varrho\frac{d\lambda}{dv} - \frac{d(\varrho\lambda)}{dv}$, so erhalten wir die folgende Differentialgleichung, wobei λ als bekannte Funktion von v anzusehen ist:

$$\varrho\lambda\left(\frac{1}{v} + \frac{1}{\lambda}\frac{d\lambda}{dv}\right) - \frac{d(\varrho\lambda)}{dv} = \frac{3N}{\gamma}.$$

Setzen wir

$$e^{-\int\left(\frac{1}{v} + \frac{1}{\lambda}\frac{d\lambda}{dv}\right)dv} = f(v),$$

---

* In einer kürzlich erschienenen Arbeit des einen von uns (W. Harries, ZS. f. Phys. **42**, 26, 1927) sind zur Auswertung der Messungen die mittleren Stoßzahlen nach der Formel $n = \frac{3}{4}\frac{(r_a - r_0)^2}{\lambda^2}$ berechnet worden (nicht nach der in der Arbeit versehentlich angegebenen Formel $n = \frac{3}{4}\frac{r_a(r_a - r_0)}{\lambda^2}$). Die so berechneten Stoßzahlen bedürfen einer Korrektur, denn für den den Apparatdimensionen entsprechenden Wert $\frac{r_a}{r_0} = 12$ ergibt Gleichung (5) $F = 0{,}54$, also $n = 0{,}54\frac{(r_a - r_0)^2}{\lambda^2}$. Bei Anbringung dieser Korrektur ergibt sich als Resultat der Messungen, daß die Übertragung eines Schwingungsquants im Mittel stattfindet: in Stickstoff bei etwa 79 Stößen, in Kohlenoxyd bei etwa 22 Stößen.

** Vgl. G. Hertz, Phys. ZS. **26**, 868, 1925.

so ergibt sich als Lösung der Differentialgleichung

$$\varrho = \frac{3\,N}{\gamma\,\lambda}\,\frac{1}{f(v)}\int_{v}^{v_a} f(v)\,d\,v.$$

Man hätte also zunächst auf Grund experimenteller Bestimmung der mittleren Weglänge in ihrer Abhängigkeit von der Geschwindigkeit die Funktion $f(v)$ für die in Frage kommenden Gase und dann weiterhin ϱ zu berechnen. Wenn das Verfahren auch wegen der zweimaligen graphischen oder numerischen Integration reichlich umständlich ist, so kann es vielleicht doch gelegentlich von Nutzen sein, um in einem speziellen Falle den Einfluß des Ramsauereffekts abzuschätzen. Natürlich kann man auf diese Weise auch die Größe α und mit Hilfe einer weiteren Integration die mittlere Stoßzahl berechnen.

Halle, Physikal. Inst. der Universität, August 1927.

Zur fünfdimensionalen Darstellung der Relativitätstheorie.

Von **O. Klein** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 22. Oktober 1927.)

Die sogenannte fünfte Dimension wird als der elektrischen Ladung konjugiert im Sinne der Quantentheorie aufgefaßt. Die Nichtbeobachtbarkeit der fünften Dimension wird hierdurch mit der Existenz des elektrischen Elementarquantums in Zusammenhang gebracht. Es wird versucht, eine einfache einheitliche Darstellung der Gesetze der Relativitätstheorie, insbesondere der fünf Erhaltungssätze für Impuls, Energie und Elektrizitätsmenge zu geben mit Hilfe der zuerst von Kaluza vorgeschlagenen fünfdimensionalen Riemannschen Geometrie.

Einleitung. Durch die Entwicklung der Quantentheorie haben bekanntlich die Begriffe Raum und Zeit den unmittelbaren Sinn verloren, der ihnen in der älteren Physik und auch in der Relativitätstheorie zugeschrieben wurde. Dies hängt, wie besonders Bohr* hervorgehoben hat, schon damit zusammen, daß unsere Meßwerkzeuge (Licht und freie materielle Teilchen) nach der Quantentheorie ein Verhalten zeigen, welches durch das Dilemma Korpuskel–Welle charakterisiert wird, wodurch eine scharfe Definition einer raumzeitlichen Koinzidenz, wie sie der gewöhnlichen Raum—Zeitauffassung zugrunde liegt, unmöglich wird. Von diesem Gesichtspunkt aus ist zu erwarten, daß die allgemeine Relativitätstheorie einer Revision im Sinne des Quantenpostulats bedürftig ist, wie dies auch daraus hervorgeht, daß verschiedene ihrer Konsequenzen mit den Forderungen der Quantentheorie im Widerspruch sind**.

Es zeigt sich nun bei der Betrachtung der Definitions- und Beobachtungsmöglichkeiten ein eigentümliches reziprokes Verhältnis der Raum—Zeitbeschreibung zu der Erhaltung von Energie und Impuls***. Dies hängt auf das innigste damit zusammen, daß nach de Broglie den freien materiellen Teilchen ebenso wie der Strahlung im leeren Raum — die einzigen Fälle, wo es bisher möglich war, in der Quantentheorie den

* N. Bohr, Die Naturwissenschaften. Im Erscheinen. Vgl. auch W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **43**, 172, 1927.

** Zum Beispiel würde die Einsteinsche Strahlenablenkung an einer Anzahl im Zustand statistischen Temperaturgleichgewichts sich bewegender materieller Körper das Strahlungsgleichgewicht stören, was eine Art gravitationellen Comptoneffekt vermuten läßt. Ein entsprechendes Resultat wird man — schon durch das Nichtauftreten der Planckschen Konstante in den betreffenden Gleichungen — im Fall eines statistischen Gleichgewichts zwischen Gravitationswellen und Lichtwellen nach den Gesetzen der allgemeinen Relativitätstheorie erwarten.

*** N. Bohr, l. c.



Forderungen der Relativitätstheorie streng zu genügen — eine Wellenphase zuzuordnen ist, worin Raum—Zeitkoordinaten und Komponenten des Impuls—Energievektors in symmetrischer Weise auftreten. In dieser Weise erscheinen die Erhaltungssätze, im Anschluß an die Vorstellungen der Lichtquantentheorie, als verallgemeinerte Frequenzbedingung, wie dies besonders durch die Erfahrungen beim Comptoneffekt nahegelegt wird.

Wenn man an die scheinbar etwas zufällige Rolle der Erhaltungssätze in der analytischen Mechanik, als vier der vielen möglichen Integrale der Bewegungsgleichungen, denkt, so könnte es nach dem eben erwähnten Gesichtspunkt scheinen, als ob die Raum—Zeitgrößen, die für unsere unmittelbaren Erfahrungen von so zentraler Bedeutung sind, in dem mathematischen Gebäude der zukünftigen Quantentheorie in den Hintergrund treten würden. Ungeachtet der großen Fruchtbarkeit der Quantenmechanik spricht indessen vieles dafür, daß der Ausgangspunkt für eine allgemeine mathematische Formulierung der Quantentheorie eher in den Feldgleichungen der klassischen Theorie zu suchen ist, als in den Bewegungsgleichungen der Punktmechanik. Hierdurch würde die Frage nach der Rolle der Raum—Zeitgrößen (oder vielmehr ihres quantentheoretischen Analogons) in ein anderes Licht rücken, denn ein großer Teil der für die Feldtheorie charakteristischen Zustandsgrößen (die Einsteinschen Gravitationspotentiale) sind ja formal unmittelbar an die Raum—Zeitbegriffe geknüpft.

Im Hinblick auf diese Verhältnisse, also einerseits die Auflösung der gewöhnlichen Raum—Zeitauffassung durch die Quantentheorie und andererseits die anscheinende Notwendigkeit durch sinngemäße Umschreibung der gewöhnlichen Feldtheorie und im nächsten Anschluß an die Erhaltungssätze für Impuls und Energie die Begriffe Raum und Zeit neu zu begründen, liegt es nahe, den fünften allgemeinen Erhaltungssatz, die Erhaltung der Elektrizitätsmenge, als Ausgangspunkt für die Einführung einer neuen der elektrischen Ladung konjugierten Größe zu betrachten, die den vier raum—zeitlichen Koordinaten als formal gleichwertig an die Seite zu treten hat.

Die Existenz eines elektrischen Elementarquantums führt hierbei eine eigentümliche Situation mit sich, die beim ersten Anblick scheinbar gegen eine Zuordnung der Erhaltung der Elektrizität zu den übrigen Erhaltungssätzen spricht. Durch die naheliegende Annahme, daß die Existenz der Elementarladung die Folge der Quantisierung einer in dem entsprechenden klassischen Modell kontinuierlich veränderlichen Größe ist, verliert jedoch dieses Argument seine Beweiskraft. Würde doch

auch, bei bestimmten, der Relativitätstheorie nicht widersprechenden Annahmen, die Impulskomponente in irgend einer Richtung nur diskrete Werte annehmen.

Die Tatsache, daß ein freies elektrisches Teilchen stets eine bestimmte Ladung hat, hat aber nach der hier vertretenen Auffassung die prinzipielle Nichtbeobachtbarkeit der neuen Dimension zur Folge. Dies ist eine einfache Folgerung aus der Dirac-Jordanschen statistischen Formulierung der Quantentheorie, die besonders klar in der von Bohr begründeten Auffassung der Zusammenhänge zwischen Definition und Beobachtung zum Ausdruck kommt. Diese Nichtbeobachtbarkeit der neuen Dimension, die mit der Tatsache, daß unsere Erfahrungen — abgesehen von der aus dem Quantenpostulat herrührenden Begrenzung — sich mit Hilfe der Begriffe Raum und Zeit ordnen lassen, übereinstimmt darf nicht als Beweis der Überflüssigkeit des Begriffs der fünften Dimension betrachtet werden. Als schlagendes Beispiel für die Nützlichkeit einer nicht-beobachtbaren Größe in der Quantenmechanik sei die Eigenrotation des Elektrons erwähnt, die klassisch mit Hilfe eines Winkels beschrieben wird, welcher in der Quantentheorie prinzipiell unbeobachtbar ist.

Wie zuerst Kaluza hervorgehoben hat, wird durch die Einführung einer fünften Dimension in die Relativitätstheorie in der Tat eine innige Verschmelzung der Gesetze des Elektromagnetismus mit denen der Gravitation erzielt, wodurch die Zustandsgrößen, welche das elektromagnetische Feld (die elektromagnetischen Potentiale) charakterisieren, in einer ähnlichen Beziehung zu den metrischen Größen erscheinen wie die Einsteinschen Gravitationspotentiale in der gewöhnlichen Form der Relativitätstheorie. Hierdurch und nach dem erwähnten Gesichtspunkt scheint sich diese fünfdimensionale Form der Relativitätstheorie als der natürliche Ausgangspunkt für eine allgemeine Quantenfeldtheorie darzubieten. Im Hinblick hierauf soll im folgenden ein Versuch zu einer zusammenfassenden Darstellung der Grundlagen dieser Form der Relativitätstheorie versucht werden, wobei der Rahmen der klassischen Theorie — abgesehen von einigen einfachen Betrachtungen zur Wellenmechanik — noch nicht verlassen wird. Es handelt sich also um eine nur in formaler Hinsicht von der gewöhnlichen Relativitätstheorie sich unterscheidende Darstellung*.

§ 1. Der Erhaltungssatz bei den elektrischen Teilchen. An den in der Einleitung entwickelten Gesichtspunkt anknüpfend, wollen wir

* Das folgende bildet eine sehr verspätete ausführlichere Darstellung der Bestrebungen des Verfassers zur fünfdimensionalen Form der Relativitätstheorie,

zuerst die Erhaltungssätze in dem einfachen Fall eines elektrisch geladenen Teilchens betrachten. Die Erhaltung von Energie und Impuls wird hier durch die Bewegungsgleichungen ausgedrückt, während die Erhaltung der Elektrizität einfach aussagt, daß die Ladung des Teilchens konstant bleibt. Nehmen wir zuerst an, daß kein elektromagnetisches Feld vorhanden ist. Die Bewegung geht dann nach Einstein auf geodätischen Linien der Raum—Zeitmannigfaltigkeit vor sich. Es sei die Lage des Teilchens durch die vier Raum—Zeitkoordinaten x^1, x^2, x^3, x^4 definiert. Das zu dem Teilchen gehörige Differential der Eigenzeit ist dann gegeben durch

$$d\tau = \sqrt{-\frac{g_{ik}}{c^2}\, dx^i\, dx^k},$$

wo c die Vakuumlichtgeschwindigkeit bedeutet, und die g_{ik} die zehn Komponenten des metrischen Fundamentaltensors bezeichnen, die nach Einstein sowohl die metrischen als auch die gravitationellen Eigenschaften des Raumes zum Ausdruck bringen. Führen wir die kovarianten Komponenten des Impulsenergievektors des Teilchens p_1, p_2, p_3, p_4 ein, wo

$$p_i = m\, g_{ik} \frac{dx^k}{d\tau} \qquad (i = 1, 2, 3, 4) \tag{1}$$

und m die Masse des Teilchens bedeutet, so lassen sich die Bewegungsgleichungen, d. h. die Gleichungen der geodätischen Linien, bekanntlich auf die folgende Hamiltonsche Form bringen:

$$\frac{dx^i}{d\tau} = \frac{\partial H_0}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{d\tau} = -\frac{\partial H_0}{\partial x^i}, \quad (i = 1, 2, 3, 4), \tag{2}$$

wo

$$H_0 = \frac{1}{2m}\, g^{ik}\, p_i\, p_k. \tag{3}$$

---

die — da sich inzwischen verschiedene Forscher mit diesem Thema beschäftigt haben — von mathematischen Resultaten wohl kaum neues bringt. Ich hoffe, daß dieselbe doch etwas Interesse beanspruchen darf, da sie sich sowohl durch die physikalischen Gesichtspunkte wie durch die Form von den übrigen Arbeiten — auch den früheren Arbeiten des Verfassers — unterscheidet. Insbesondere halte ich es nicht mehr für möglich, durch die Einführung einer fünften Dimension den von der Quantentheorie geforderten Abweichungen von der Raum—Zeitbeschreibung der klassischen Theorie gerecht zu werden. Hier sei auf die von de Broglie gegebene Übersicht über den Gegenstand hingewiesen (Journ. de phys. **8**, 65, 1927). Ausführliche Literaturangaben findet man bei L. Rosenfeld, Acad. Roy. de Belgique (5) **13**, Heft 6, 1927. Vgl. außerdem H. Mandel (ZS. f. Phys. **39**, 136, 1926; **45**, 285, 1927), der unabhängig von Kaluza und dem Verfasser zu der fünfdimensionalen Darstellung gekommen ist, sowie F. Gonseth und G. Juvet, C. R. **185**, 341, 412, 448, 535, 1927.

Wir fügen nun zu den Koordinaten x^1, x^2, x^3, x^4 eine weitere fünfte Koordinate x^0 hinzu und zu den Impulsenergiekomponenten p_1, p_2, p_3, p_4 eine zu x^0 konjugierte Größe p_0, die gemäß dem in der Einleitung Gesagten proportional der Ladung e des Teilchens angenommen werden soll. Setzen wir

$$p_0 = \frac{e}{\beta c}, \tag{4}$$

wo β eine später zu bestimmende universelle Konstante bezeichnet von der Dimension einer elektrischen Ladung dividiert durch eine Energie. Zu den Gleichungen (2) können wir also das Paar hinzufügen

$$\frac{d x^0}{d \tau} = \frac{\partial H_0}{\partial p_0} = 0, \quad \frac{d p_0}{d \tau} = -\frac{\partial H_0}{\partial p_0} = 0 \tag{5}$$

als Ausdruck der Konstanz der elektrischen Ladung.

Wir fragen demnächst nach der Form der entsprechenden Gleichungen bei der Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes, das wir durch die vier Komponenten φ_1, φ_2, φ_3, φ_4 des elektromagnetischen Potentialvektors charakterisieren wollen. Bekanntlich lassen sich auch in diesem Falle die Bewegungsgleichungen auf Hamiltonsche Form bringen, wenn wir für die Hamiltonsche Funktion setzen

$$H = \frac{1}{2m} g^{ik} \left(p - \frac{e}{c} \varphi_i\right) \left(p_k - \frac{e}{c} \varphi_k\right) + \text{const.} \tag{6}$$

In diesem Ausdruck ersetzen wir e/c durch βp_0 und nehmen aus später ersichtlichen Gründen die beliebige additive Konstante in H gleich $\frac{1}{2m} p_0^2$ an. Den resultierenden Ausdruck können wir folgendermaßen schreiben

$$H = \frac{1}{2m} \{g^{ik} p_i p_k - 2 \beta \varphi^k p_k p_0 + (1 + \beta^2 \varphi_k \varphi^k) p_0^2\}, \tag{7}$$

wo die φ^k die kontravarianten Komponenten des Potentialvektors bedeuten. Wie wir sehen, hat dieser Ausdruck eine entsprechende Form wie der Ausdruck (3) für die zu den geodätischen Linien gehörige Hamiltonsche Funktion. Dies führt uns dazu, versuchsweise eine solche Metrik des fünfdimensionalen Raumes einzuführen, daß die kontra varianten Komponenten γ^{ik} des Fundamentaltensors gegeben sind durch

$$\gamma^{ik} = g^{ik}, \quad \gamma^{i0} = -\beta \varphi^i, \quad \gamma^{00} = 1 + \beta^2 \varphi_k \varphi^k \quad (i, k = 1, 2, 3, 4). \tag{8}$$

Wir können nämlich dann schreiben

$$H = \frac{1}{2m} \sum \gamma^{ik} p_i p_k, \tag{9}$$

wo das Summenzeichen wie überall im folgenden eine Summation von 0 bis 4 über doppelt auftretende Indizes andeuten soll. Die kanonischen Gleichungen

$$\frac{d x^i}{d \tau} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{d p_i}{d \tau} = -\frac{\partial H}{\partial x^i} \quad (i = 0, 1, 2, 3, 4) \tag{10}$$

sind nun die Gleichungen fünfdimensionaler geodätischer Linien, von denen das erste Paar die Erhaltung der Ladung (wegen des Nichtvorkommens von x^0 in H) bzw. die Definition von $\frac{d x^0}{d \tau}$ ausdrücken, während die vier übrigen Paare die Bewegungsgleichungen darstellen.

Wenn γ_{ik} die kovarianten Komponenten des Fundamentaltensors bezeichnen, so ergibt sich aus (9) auf Grund von (10)

$$p_i = m \sum \gamma_{ik} \frac{d x^k}{d \tau}. \tag{11}$$

Wenn andererseits die Form (7) von H benutzt wird, so folgt aus (10)

$$m \frac{d x^0}{d \tau} = (1 + \beta^2 \varphi_k \varphi^k) p_0 - \beta \varphi^k p_k, \quad m \frac{d x^i}{d \tau} = g^{ik} p_k - \beta \varphi^i p_0$$
$$(i = 1, 2, 3, 4)$$

oder

$$p_i = m g_{ik} \frac{d x^k}{d \tau} + \beta p_0 \varphi_i \quad (i = 1, 2, 3, 4) \tag{12}$$

und also auch

$$p_0 = m \left\{ \frac{d x^0}{d \tau} + \beta \varphi_k \frac{d x^k}{d \tau} \right\},$$
$$p_i = m \left\{ \beta \varphi_i \frac{d x^0}{d \tau} + (g_{ik} + \beta^2 \varphi^i \varphi_k) \frac{d x^k}{d \tau} \right\} (i, k = 1, 2, 3, 4), \tag{13}$$

woraus durch Vergleich mit (11) folgt

$$\gamma_{ik} = g_{ik} + \beta^2 \varphi_i \varphi_k, \quad \gamma_{i0} = \beta \varphi_i, \quad \gamma_{00} = 1 \quad (i, k = 1, 2, 3, 4). \tag{14}$$

Aus diesen Werten für die γ_{ik} ersieht man, daß dem Quadrat $d\sigma^2$ des fünfdimensionalen Linienelements die folgende Form gegeben werden kann

$$d\sigma^2 = d\vartheta^2 + d s^2, \tag{15}$$

wo

$$d s^2 = g_{ik} d x^i d x^k \tag{16}$$

das Quadrat des Einsteinschen Linienelements bezeichnet, während

$$d\vartheta = d x^0 + \beta \varphi_i d x^i. \tag{17}$$

Aus der letzten Form des Linienelements können wir leicht das gewonnene Resultat verifizieren, daß die Bewegungsgleichungen zusammen mit der Erhaltung der Ladung durch die Gleichungen fünfdimensionaler

geodätischer Linien dargestellt werden können. Es lassen sich nämlich die zu (15) gehörigen geodätischen Linien durch die folgenden Lagrangeschen Gleichungen darstellen:

$$\frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial L}{\partial \frac{d x^i}{d\tau}}\right) = \frac{\partial L}{\partial x^i} \quad (i = 0, 1, 2, 3, 4), \tag{18}$$

wo

$$L = \frac{1}{2} m \left(\frac{d\sigma}{d\tau}\right)^2 = \frac{m}{2}\left\{g_{ik}\frac{d x^i}{d\tau}\frac{d x^k}{d\tau} + \left(\frac{d x^0}{d\tau} + \beta\,\varphi_i \frac{d x^i}{d\tau}\right)^2\right\}. \tag{19}$$

Betrachten wir nun außerdem die folgende Größe

$$L_0 = \frac{m}{2} g_{ik}\frac{d x^i}{d\tau}\frac{d x^k}{d\tau} + \beta\,p_0\,\varphi_i \frac{d x^i}{d\tau}, \tag{20}$$

so sehen wir leicht, daß wenn x irgend eine der Größen x^1, x^2, x^3, x^4, $\frac{d x^1}{d\tau}$, $\frac{d x^2}{d\tau}$, $\frac{d x^3}{d\tau}$, $\frac{d x^4}{d\tau}$ bedeutet, $\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{\partial L_0}{\partial x}$ ist. In den vier der Gleichungen (18), welche die Bewegung des Teilchens ausdrücken, dürfen wir also L durch L_0 ersetzen, bekommen aber dann, wegen $\beta p_0 = e/c$, die bekannte Lagrangesche Form der Bewegungsgleichungen eines elektrischen Teilchens.

Für elektrische Teilchen in einem gravitationellen und elektromagnetischen Felde lassen sich also die fünf Erhaltungssätze in die Aussage zusammenfassen: Die „Bahn" eines elektrischen Teilchens in der fünfdimensionalen Mannigfaltigkeit ist eine geodätische Linie des Linienelements (15). Die Konstanz der elektrischen Ladung erscheint hierbei als Folge des Nichtvorkommens von x^0 in den Komponenten des fünfdimensionalen metrischen Fundamentaltensors.

Es mag bemerkt werden, daß die in der gewöhnlichen Form der Relativitätstheorie fremdartig anmutende Form der Momente

$$p_i = m\,u_i + \frac{e}{c}\,\varphi_i,$$

wo u_1, u_2, u_3, u_4 die kovarianten Komponenten der Vierergeschwindigkeit bedeuten [vgl. Gleichung (12)], in der fünfdimensionalen Darstellung in einem natürlichen Lichte erscheint. Nach (11) hat man in der Tat

$$p_i = m \sum \gamma_{ik} \frac{d x^k}{d\tau},$$

wo

$$\sum \gamma_{ik} \frac{d x^k}{d\tau}$$

offenbar eine in bezug auf die fünfdimensionale Metrik kovariante Komponente der „Fünfergeschwindigkeit" bedeutet.

§ 2. Invarianzeigenschaften der betrachteten fünfdimensionalen Mannigfaltigkeit. Nach den Ergebnissen des vorigen Paragraphen werden wir versuchen, die Gesetzmäßigkeiten der Relativitätstheorie allgemein mit Hilfe einer fünfdimensionalen Riemannschen Geometrie darzustellen. Da wir fürs erste nicht den Rahmen der gewöhnlichen Relativitätstheorie verlassen wollen, ist es zweckmäßig, hierbei die Koordinatenwahl so zu beschränken, daß vier der fünf Koordinaten (sagen wir x^1, x^2, x^3, x^4) sich stets auf die in wohlbekannter Weise definierte Raum–Zeitmannigfaltigkeit der Relativitätstheorie beziehen. Um zu den gewöhnlichen physikalischen Gesetzen zu gelangen, müssen wir die fundamentale Annahme über das Linienelement $d\sigma$ des fünfdimensionalen Raumes machen, daß bei geeigneter Wahl der fünften Koordinate die Größen γ_{ik} nur von den Raum–Zeitkoordinaten x^1, x^2, x^3, x^4 abhängen. Wir werden dann die Koordinatenwahl in bezug auf x^0 so einschränken, daß diese Bedingung in allen zum Gebrauch gelangenden Koordinatensystemen erfüllt ist. Dies mag als ein — wohl vorläufiger — Ausdruck für die in der Einleitung erwähnte Nichtbeobachtbarkeit der fünften Dimension betrachtet werden.

Betrachten wir nun eine durch die folgenden Gleichungen ausgedrückte Koordinatentransformation

$$x^{0'} = \psi(x^0, x^1, x^2, x^3, x^4), \quad x^{i'} = \psi_i(x^1, x^2, x^3, x^4) \qquad (i = 1, 2, 3, 4),$$

so folgt

$$d x^{0'} = \sum \frac{\partial \psi}{\partial x^i} d x^i = \sum \alpha^i d x^i.$$

Die Größen $\alpha_i = \dfrac{\partial \psi}{\partial x^i}$ müssen aber auf Grund des eben Gesagten von x^0 unabhängig sein, da diese Koordinate sonst in den γ'_{ik} auftreten würde. Man hat nun

$$\frac{\partial \alpha_0}{\partial x^i} = \frac{\partial \alpha_i}{\partial x^0} \quad (i = 1, 2, 3, 4).$$

Folglich muß α_0 eine Konstante sein, die wir stets gleich Eins annehmen wollen, da diese weitere Einschränkung, wie wir gleich sehen werden, die Gleichheit einer gegebenen elektrischen Ladung in allen erlaubten Bezugssystemen zur Folge hat. Durch unsere Annahmen reduzieren sich also die zugelassenen Koordinatentransformationen auf die folgende Gruppe

$$x^{0'} = x^0 + \psi_0(x^1, x^2, x^3, x^4), \quad x^{i'} = \psi_i(x^1, x^2, x^3, x^4) \quad (i = 1, 2, 3, 4). \qquad \text{(A)}$$



Wir wollen die Invarianzeigenschaften der in Betracht kommenden Vektoren und Tensoren der Gruppe (A) gegenüber untersuchen. Es seien $\sigma^0, \sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4$ die kontravarianten Komponenten eines fünfdimensionalen Vektors. Wir bilden die Komponenten desselben Vektors in dem gestrichenen Koordinatensystem. Für $i = 1, 2, 3, 4$ hat man

$$\sigma^{i'} = \sum \frac{\partial x^{i'}}{\partial x^{\mu}} \sigma^{\mu} = \frac{\partial x^{i'}}{\partial x^{\mu}} \sigma^{\mu}.$$

Die Komponenten $\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4$ verhalten sich folglich wie die kontravarianten Komponenten eines Vierervektors. Betrachten wir auch die kovariante Komponente σ_0. Es ist

$$\sigma_0 = \sum \frac{\partial x^{\mu'}}{\partial x^0} \sigma'_{\mu} = \sigma'_0.$$

Die Größe σ_0 ist also eine Invariante, woraus nach (4) die Invarianz der Ladung folgt.

Betrachten wir demnächst einen fünfdimensionalen Tensor zweiten Ranges mit den Komponenten Θ^{ik}. Wir haben dann für $i, k = 1, 2, 3, 4$

$$\Theta^{ik'} = \sum \frac{\partial x^{i'}}{\partial x^{\mu}} \frac{\partial x^{k'}}{\partial x^{\nu}} \Theta^{\mu\nu} = \frac{\partial x^{i'}}{\partial x^{\mu}} \frac{\partial x^{k'}}{\partial x^{\nu}} \Theta^{\mu\nu}.$$

Die raum-zeitlichen kontravarianten Komponenten des Tensors bilden demnach einen vierdimensionalen Tensor. Für die gemischten Komponenten $\Theta_0^{\,i}$, wo $i = 1, 2, 3, 4$, hat man ferner

$$\Theta_0^{\,i'} = \sum \Theta_{\mu}^{\,\nu} \frac{\partial x^{i'}}{\partial x^{\nu}} \frac{\partial x^{\mu}}{\partial x^{0'}} = \Theta_0^{\,\nu} \frac{\partial x^{i'}}{\partial x^{\mu}}.$$

Diese bilden also einen Vierervektor, und das gleiche gilt von den Komponenten $\Theta^{i}_{\,0}$. Die Komponente Θ_{00} bildet eine Invariante, denn es gilt

$$\Theta_{00} = \sum \frac{\partial x^{\mu'}}{\partial x^0} \frac{\partial x^{\nu'}}{\partial x^0} \Theta'_{\mu\nu} = \Theta'_{00}.$$

Schließlich betrachten wir die Größe $\sum \Theta_{0i}\, d x^i$. Da

$$\Theta_{0i} = \sum \frac{\partial x^{\mu'}}{\partial x^0} \frac{\partial x^{\nu'}}{\partial x^i} \Theta'_{\mu\nu} = \sum \frac{\partial x^{\nu'}}{\partial x^i} \Theta'_{0\nu},$$

so hat man

$$\sum \Theta_{0i}\, d x^i = \sum \Theta'_{0\nu} \frac{\partial x^{\nu'}}{\partial x^i} d x^i = \sum \Theta'_{0\nu}\, d x^{\nu'}.$$

Auch diese Größe bildet folglich eine Invariante, was natürlich auch von der Größe $\sum \Theta_{i0}\, d x^i$ gilt.

Wenden wir diese Resultate auf den Fundamentaltensor γ_{ik} an, so folgt erstens, daß die Festsetzung $\gamma^{ik} = g^{ik}$ für $i, k = 1, 2, 3, 4$ mit

den Transformationen (A) verträglich ist. Aus dem Umstand, daß $\sum \gamma_{0i}\, dx^i$ eine Invariante bildet, folgt ferner, wegen der Invarianz von γ_{00}, daß die vier Größen γ_{0i} sich invariantentheoretisch wie die elektromagnetischen Potentiale verhalten. In der Tat sind diese nur so weit bestimmt, daß die Größe $\varphi_i\, dx^i$ bis auf ein vollständiges Differential einer beliebigen Funktion von x^1, x^2, x^3, x^4 festgelegt ist. Sowohl die Festsetzungen $\gamma_{i0} = \beta \varphi_i$ wie $\gamma_{00} = 1$ sind also mit unserer Transformationsgruppe verträglich*. Da wir identisch schreiben können

$$d\sigma^2 = \sum \gamma_{ik}\, dx^i\, dx^k \equiv \frac{1}{\gamma_{00}} \left(\sum \gamma_{0k}\, dx^k\right)^2 + \left(\gamma_{ik} - \frac{\gamma_{i0}\gamma_{k0}}{\gamma_{00}}\right) dx^i\, dx^k,$$

so sehen wir auch auf Grund der Invarianz von γ_{00} und $\sum \gamma_{0k}\, dx^k$, daß $\left(\gamma_{ik} - \frac{\gamma_{i0}\gamma_{k0}}{\gamma_{00}}\right) dx^i\, dx^k$ eine Invariante bildet, was wiederum seine in (14) ausgedrückte Identifizierung mit dem Quadrat des Einsteinschen Linienelements rechtfertigt.

Betrachten wir noch einmal den Vektor $\sigma^0, \sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4$. Setzen wir

$$s^i = \sigma^i \quad (i = 1, 2, 3, 4), \tag{21}$$

und drücken wir die kovarianten Komponenten s_1, s_2, s_3, s_4 des Vierervektors mit Hilfe der kovarianten Komponenten $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$ des Fünfvektors aus. Man hat

$$s_i = g_{ik}\, s^k = g_{ik} \sum \gamma^{kr} \sigma_r = \sigma_i - \beta\, \varphi_i\, \sigma^0, \tag{22}$$

eine Formel, von der (12) ein Spezialfall ist. Setzen wir ferner bei einem symmetrischen Tensor

$$\Theta^{ik} = T^{ik} \quad (i, k = 1, 2, 3, 4),$$

und berechnen wir ebenso die Komponenten T_{ik}. Es gilt

$$\begin{aligned} T_{ik} = g_{i\mu}\, g_{k\nu}\, \Theta^{\mu\nu} &= g_{i\mu}\, g_{k\nu} \sum \gamma^{\mu r} \gamma^{\nu s}\, \Theta_{rs} \\ &= \Theta_{ik} - \beta\,(\varphi_i\, \Theta_{0k} + \varphi_k\, \Theta_{0i}) + \beta^2\, \varphi_i\, \varphi_k\, \Theta_{00}. \end{aligned} \tag{23}$$

Von dieser Formel ist wieder der aus (14) folgende Ausdruck für die g_{ik} ein Spezialfall.

* Wie man sieht, verlangt die im vorigen Paragraphen besprochene einfache Deutung der Bewegungsgleichungen, daß γ_{00} konstant ist. In § 4 werden wir einem Argument für das positive Zeichen von γ_{00} begegnen, d. h. für die Raumartigkeit der fünften Dimension. Die Annahme $\gamma_{00} = 1$ bedeutet dann nur, daß wir den Maßstab für x^0 in entsprechender Weise wie für die übrigen Dimensionen wählen. Auf die Frage der Konstanz von γ_{00} werden wir noch in § 4 zurückkehren.



Schließlich wollen wir die Determinante $\gamma = |\gamma_{ik}|$ der Größen γ_{ik} berechnen. Wir haben

$$\gamma^{-1} = \begin{vmatrix} 1+\beta^2\varphi_k\varphi^k, & -\beta\varphi^1, & -\beta\varphi^2, & -\beta\varphi^3, & -\beta\varphi^4 \\ -\beta\varphi^1 & g^{11} & g^{12} & g^{13} & g^{14} \\ -\beta\varphi^2 & g^{21} & g^{22} & g^{23} & g^{24} \\ -\beta\varphi^3 & g^{31} & g^{32} & g^{33} & g^{34} \\ -\beta\varphi^4 & g^{41} & g^{42} & g^{43} & g^{44} \end{vmatrix} = (1+\beta^2\varphi_k\varphi^k)\,g^{-1} - \beta^2\varphi^i\varphi^k g_{ik} g^{-1} = g^{-1},$$

wo g die Determinante der g_{ik} bezeichnet. Wir bekommen also einfach

$$\gamma = g. \tag{24}$$

§ 3. Das allgemeine Erhaltungsprinzip. Wir fangen damit an, einen einfachen mathematischen Hilfssatz abzuleiten. Durch eine infinitesimale Koordinatentransformation mögen die Koordinaten x^0, x^1, x^2, x^3, x^4 in $\bar{x}^0, \bar{x}^1, \bar{x}^2, \bar{x}^3, \bar{x}^4$ verwandelt werden, wobei

$$\bar{x}^i = x^i + \varepsilon\,\xi^i(x^1, x^2, x^3, x^4) \qquad (i = 0, 1, 2, 3, 4). \tag{25}$$

Hier soll ε eine unendlich kleine Konstante bedeuten, während die ξ^i Funktionen der vier Koordinaten x^1, x^2, x^3, x^4 seien, die am Rande eines gewissen geschlossenen Gebietes G des fünfdimensionalen Raumes verschwinden sollen. Wir vergleichen die Werte der Größen g_{ik}, φ_i vor und nach der Transformation in zwei Punkten, wo die alten und neuen Koordinaten die gleichen Werte haben. Eine solche Variation bezeichnen wir mit δ^* †. Bedeutet a irgend eine der zu variierenden Größen, so hat man also

$$\delta^* a = \bar{a}(x^0, x^1, x^2, x^3, x^4) - a(x^0, x^1, x^2, x^3, x^4), \tag{26}$$

wo $\bar{a}$ die transformierte Größe a bedeutet.

Es seien nun Θ^{ik} die Komponenten eines symmetrischen fünfdimensionalen Tensors, die x^0 nicht enthalten sollen. Dann zeigt man leicht, daß

$$\sum \Theta^{ik}\delta\gamma_{ik} = \Theta^{ik}\delta g_{ik} + 2\beta\,\Theta_0^k\,\delta\varphi_k, \tag{27}$$

wo δ irgend eine beliebige infinitesimale Variation der durch (14) gegebenen Größen γ_{ik} bedeutet. Sei nun δ speziell die Variation δ^*, so folgt nach (25) und (26) durch eine leichte Rechnung

$$\tfrac{1}{2}\int\cdots\int\sqrt{-\gamma}\,dx^0\ldots dx^4\sum\Theta^{ik}\delta^*\gamma_{ik} = \varepsilon\int\cdots\int\sqrt{-\gamma}\,dx^0\ldots dx^4\sum \varDelta\mathrm{iv}_i\,\Theta\cdot\xi^i, \tag{28}$$

wo die Integration über das erwähnte Gebiet G zu erstrecken ist, und wo

$$\varDelta\mathrm{iv}_i\,\Theta \equiv \frac{1}{\sqrt{-\gamma}}\sum\frac{\partial\sqrt{-\gamma}\,\Theta_i^k}{\partial x^k} - \frac{1}{2}\sum\frac{\partial\gamma_{rs}}{\partial x^i}\Theta^{rs}. \tag{29}$$

---

† Vgl. W. Pauli, Relativitätstheorie (Leipzig-Berlin 1921), S. 617.

Ebenso folgt, wenn wir den vierdimensionalen Tensor mit den Komponenten $T^{ik} = \Theta^{ik}$ $(i, k = 1, 2, 3, 4)$ mit T bezeichnen,

$$\frac{1}{2}\int\cdots\int\sqrt{-g}\,d x^0\cdots d x^4\, T^{ik}\,\delta^* g_{ik}$$
$$= \varepsilon\int\cdots\int\sqrt{-g}\,d x^0\cdots d x^4\,\mathrm{Div}_i T\,.\,\xi^i, \tag{30}$$

wo

$$\mathrm{Div}_i T \equiv \frac{1}{\sqrt{-g}}\frac{\partial\sqrt{-g}\,T_i^k}{\partial x^k} - \frac{1}{2}\frac{\partial g_{rs}}{\partial x^i}\,T^{rs}. \tag{31}$$

Ferner findet man leicht

$$\int\cdots\int\sqrt{-\gamma}\,d x^0\cdots d x^4\sum\Theta_0^i\,\delta^*\gamma_{0i}$$
$$= \varepsilon\beta\int\cdots\int\sqrt{-\gamma}\,d x^0\cdots d x^4\left\{\left(F_{ik}\,\Theta_0^i + \frac{1}{\sqrt{-\gamma}}\frac{\partial\sqrt{-\gamma}\,\Theta_0^i}{\partial x^i}\,\varphi_k\right)\xi^k\right.$$
$$\left.+\frac{1}{\beta\sqrt{-\gamma}}\frac{\partial\sqrt{-\gamma}\,\Theta_0^i}{\partial x^i}\,\xi^0\right\}, \tag{32}$$

wo

$$F_{ik} = \frac{\partial\varphi_k}{\partial x^i} - \frac{\partial\varphi_i}{\partial x^k} \tag{33}$$

die Komponenten des elektromagnetischen Feldtensors bezeichnen. Da nun die ξ^i innerhalb des Gebietes G ganz beliebig gewählt werden können, folgt aus (22), da $\gamma = g$, identisch

$$\Delta\mathrm{iv}_0\,\Theta \equiv \frac{1}{\sqrt{-g}}\frac{\partial\sqrt{-g}\,\Theta_0^k}{\partial x^k},\quad \Delta\mathrm{iv}_i\,\Theta \equiv \mathrm{Div}_i T - \beta F_{ik}\,\Theta_0^k$$
$$+\frac{\beta}{\sqrt{-g}}\frac{\partial\sqrt{-g}\,\Theta_0^k}{\partial x^k}\,\varphi_i\quad (i = 1, 2, 3, 4). \tag{34}$$

Wir gehen nun dazu über, die Erhaltungssätze zu betrachten, wie sie in der Relativitätstheorie dargestellt werden. Es seien s^1, s^2, s^3, s^4 die Komponenten des Viererstroms; dann kann der Satz von der Erhaltung der Elektrizität bekanntlich durch folgende Gleichung ausgedrückt werden

$$\frac{\partial\sqrt{-g}\,s^k}{\partial x^k} = 0. \tag{35}$$

Wenn ferner T^{ik} $(i.\ k = 1, 2, 3, 4)$ die Komponenten des Energie-Impulstensors der Materie vorstellen (das elektromagnetische Feld nicht mit einbegriffen), so kann das Energie-Impulsprinzip bekanntlich folgendermaßen ausgedrückt werden

$$\mathrm{Div}_i T = F_{ik}\,s^k\quad (i = 1, 2, 3, 4). \tag{36}$$

Nach dem vorigen Paragraphen können wir aber einen fünfdimensionalen symmetrischen Tensor durch folgende Gleichungen definieren

$$\Theta^{ik} = T^{ik}, \; \Theta_0^k = \frac{1}{\beta} s^k \quad (i, k = 1, 2, 3, 4), \tag{37}$$

wobei es auf den Wert von Θ_{00} nicht ankommt. Es folgt dann aus (34)

$$\mathit{\Delta}\mathrm{iv}_0 \Theta = \frac{1}{\beta \sqrt{-g}} \frac{\partial \sqrt{-g}\, s^k}{\partial x^k}, \; \mathit{\Delta}\mathrm{iv}_i \Theta = \mathrm{Div}_i T - F_{ik} s^k$$
$$+ \frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial \sqrt{-g}\, s^k}{\partial x^k} \varphi_i \quad (i = 1, 2, 3, 4). \tag{38}$$

Die fünf Erhaltungssätze können folglich in die fünfdimensionale Divergenzbeziehung

$$\mathit{\Delta}\mathrm{iv}_i \Theta = 0 \quad (i = 0, 1, 2, 3, 4) \tag{39}$$

zusammengefaßt werden, deren erste Gleichung die Erhaltung der Elektrizität ausspricht, während die vier übrigen das Energie-Impulsprinzip ausdrücken. Diese Gleichung bildet das fünfdimensionale Analogon zu dem Energie-Impulsprinzip der gewöhnlichen Relativitätstheorie bei Abwesenheit elektromagnetischer Felder.

Als Erläuterung dieser Beziehungen betrachten wir zuerst den Beitrag zum Energie-Impulstensor, den nach der gewöhnlichen Relativitätsmechanik ein Einzelteilchen von der Masse m liefert. Dieser ist $m u^i u^k$, wo u^i die Komponenten der Vierergeschwindigkeit darstellen. Hat das Teilchen eine Ladung e, so liefert es weiter einen Beitrag $\frac{e}{c} u^i$ zu dem Viererstrom. Einem solchen Teilchen können wir nun nach (37) einen fünfdimensionalen Tensor, wir wollen ihn mit ϑ^{ik} bezeichnen, zuordnen, indem wir setzen

$$\vartheta^{ik} = m u^i u^k, \; \vartheta_0^k = \frac{e}{\beta c} u^k. \tag{40}$$

Bezeichnen wir nun die Fünfergeschwindigkeit mit v^0, v^1, v^2, v^3, v^4, wo (vgl. S. 194)

$$v^i = u^i \; (i = 1, 2, 3, 4), \; v_0 = \frac{p_0}{m} = \frac{e}{m \beta c}, \tag{41}$$

so können wir anstatt (40) schreiben

$$\vartheta^{ik} = m v^i v^k, \; \vartheta_0^k = m v_0 v^k, \tag{42}$$

woraus die fünfdimensionale Tensorform unmittelbar hervorgeht.

Leiten wir demnächst das sogenannte wellenmechanische Energie-Impulsprinzip ab. Zu diesem Zwecke betrachten wir die folgende Invariante

$$M = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum \gamma^{ik} \frac{\partial U}{\partial x^i} \frac{\partial U}{\partial x^k} + \frac{1}{2} \lambda U^2, \qquad (43)$$

wo h die Planck sche Konstante, m wieder die Masse des Teilchens, von dessen Wellengleichung die Rede ist, bedeuten, während

$$\lambda = m c^2 - \frac{e^2}{\beta^2 m c^2} \qquad (44)$$

und U eine invariante Funktion von x^0, x^1, x^2, x^3, x^4 sein soll. Wir bilden die Variation $\delta(\sqrt{-\gamma}\, M)$, indem wir die Größen γ^{ik} und U variieren, und integrieren diese Größe über ein bestimmtes fünfdimensionales Gebiet, an dessen Rand die Variationen verschwinden mögen. Es folgt nach einer einfachen Rechnung

$$\int \cdots \int \delta(\sqrt{-\gamma}\, M)\, d x^0 \cdots d x^4 = \int \cdots \int \sqrt{-\gamma}\, d x^0 \cdots d x^4 \Big\{ \sum \Theta_{ik} \delta \gamma^{ik} + \Big(-\frac{h^2}{4\pi^2 m} \bigcirc U + \lambda U \Big) \delta U \Big\}, \qquad (45)$$

wo

$$\Theta_{ik} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial U}{\partial x^i} \frac{\partial U}{\partial x^k} - \frac{1}{2} M \gamma_{ik} \quad (i, k = 0, 1, 2, 3, 4), \qquad (46)$$

während $\bigcirc$ die fünfdimensionale Verallgemeinerung des Laplace schen Operators bedeutet, also

$$\bigcirc U = \frac{1}{\sqrt{-\gamma}} \sum \frac{\partial}{\partial x^i} \Big(\sqrt{-\gamma}\, \gamma^{ik} \frac{\partial U}{\partial x^k} \Big). \qquad (47)$$

Lassen wir nun speziell unsere Variation die durch (26) ausgedrückte infinitesimale Änderung bedeuten. Dann haben wir nach (28)

$$\frac{1}{2} \int \cdots \int \sqrt{-\gamma}\, d x^0 \ldots d x^4\, \Sigma\, \Theta_{ik} \delta^* \gamma^{ik} = - \varepsilon \int \cdots \int \sqrt{-\gamma}\, d x^0 \ldots d x^4 \sum \Delta\mathrm{iv}_i \Theta \,.\, \xi^i \qquad (28\,a)$$

und ferner, da

$$\overline{U}(\bar{x}^0, \bar{x}^1, \bar{x}^2, \bar{x}^3, \bar{x}^4) = U(x^0, x^1, x^2, x^3, x^4),$$

$$\delta^* U = - \varepsilon \sum \frac{\partial U}{\partial x^i} \xi^i, \qquad (48)$$

so daß die rechte Seite von (45) die Form annimmt

$$-2\varepsilon \int \cdots \int \sqrt{-\gamma}\, d x^0 \ldots d x^4 \sum \xi^i \Big\{ \Delta\mathrm{iv}_i \Theta + \frac{1}{2} \Big(-\frac{h^2}{4\pi^2 m} \bigcirc U + \lambda U \Big) \frac{\partial U}{\partial x^i} \Big\}.$$

Da aber $\int \ldots \int \sqrt{-\gamma}\, M\, d x^0 \ldots d x^4$ eine Invariante ist, so muß die Größe auf der linken Seite von (45) für beliebige ξ^i, die am Rande des Gebiets verschwinden, gleich Null sein*. Es folgen also die Identitäten

$$\varDelta \mathrm{iv}_i \Theta + \frac{1}{2}\left(-\frac{h^2}{4\pi^2 m} \bigcirc U + \lambda U\right)\frac{\partial U}{\partial x^i} = 0. \tag{49}$$

In der fünfdimensionalen Schreibweise lautet aber die Wellengleichung für das elektrische Teilchen**

$$-\frac{h^2}{4\pi^2 m} \bigcirc U + \lambda U = 0, \tag{50}$$

so daß folgt

$$\varDelta \mathrm{iv}_i \Theta = 0. \tag{51}$$

Diese Bezeichnungen drücken, wie wir zeigen wollen, das allgemeine wellenmechanische Erhaltungsprinzip aus. Wie aus (49) hervorgeht, ist dieses Prinzip nicht nur eine Folge der Wellengleichung (50), sondern die Wellengleichung folgt auch umgekehrt aus (51), so daß beide völlig äquivalent sind.

Wir setzen wieder $\Theta^{ik} = T^{ik}$ $(i, k = 1, 2, 3, 4)$ und berechnen mit Hilfe von (23) die Komponenten T_{ik}. Es ergibt sich nach einer leichten Rechnung

$$T_{ik} = \frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial U}{\partial x^i} - \beta \varphi_i \frac{\partial U}{\partial x^0}\right)\left(\frac{\partial U}{\partial x^k} - \beta \varphi_k \frac{\partial U}{\partial x^0}\right) - \frac{1}{2} M g_{ik} \; (i, k = 1, 2, 3, 4). \tag{52}$$

Setzen wir ferner $\Theta_0^k = \frac{1}{\beta} s^k$, so folgt nach (22)

$$s_i = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial U}{\partial x^0}\left(\frac{\partial U}{\partial x^i} - \beta \varphi_i \frac{\partial U}{\partial x^0}\right) \quad (i = 1, 2, 3, 4). \tag{53}$$

Um zu der vierdimensionalen Form der Wellengleichung zu gelangen, müssen wir nun setzen

$$U = \varphi e^{\frac{2\pi i}{h} p_0 x^0} + \psi e^{-\frac{2\pi i}{h} p_0 x^0}, \tag{54}$$

* Vgl. W. Pauli, l. c.

** Diese Form der Wellengleichung hat zuerst de Broglie, l. c. vorgeschlagen. Wegen (54) ist sie der früher vom Verfasser (ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926) und von Fock (ebenda **39**, 226, 1926) gegebenen Form äquivalent. Die von de Broglie geäußerte entgegengesetzte Ansicht beruht auf einer Verwechslung der auf S. 901 der Arbeit des Verfassers definierten Größen α_{ik} mit den metrischen Größen γ_{ik}. Doch sei betont, daß sich nur die Form (50) der Wellengleichung direkt an die in § 1 der vorliegenden Arbeit und S. 899 der früheren Arbeit gegebene Darstellung der Bewegungsgleichungen anschließt. Die Tatsache, daß sich der Grenzübergang zur klassischen Theorie mittels der älteren Form der Gleichung besonders einfach gestaltet, bietet — im Gegensatz zu meiner früheren Ansicht — jedoch kein Argument für diese Form der Gleichung dar, da die bezügliche Grenzbetrachtung wegen der Unteilbarkeit der elektrischen Ladung kaum als sinngemäß anzusehen ist.

wo φ und ψ zwei konjugiert komplexe nur von x^1, x^2, x^3, x^4 abhängige Funktionen bezeichnen. Durch Einführung dieses Ausdrucks in (52) und (53) zerfallen die Größen T_{ik} und s_i in drei Teile, einen von x^0 unabhängigen und zwei mit $e^{2\frac{2\pi i}{h}p_0 x^0}$ bzw. $e^{-2\frac{2\pi i}{h}p_0 x^0}$ proportionale Teile, die offensichtlich jeder für sich die Erhaltungsgleichungen (51) befriedigen müssen. Für den Gebrauch der Größen T_{ik} und S_i in der Quantentheorie kommen jedoch nur die von x^0 unabhängigen Teile in Betracht, die wir als Mittelwerte über x^0 mit $\overline{T}_{ik}$ bzw. $\overline{s}_i$ bezeichnen wollen. Es ergibt sich wegen $p_0 = \frac{e}{\beta c}$

$$\overline{T}_{ik} = \frac{1}{2m}\left\{\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\varphi}{\partial x^i} - \frac{e}{c}\varphi_i\varphi\right)\left(-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial x^k} - \frac{e}{c}\varphi_k\psi\right)\right.$$
$$\left. - \left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\varphi}{\partial x^k} - \frac{e}{c}\varphi_k\varphi\right)\left(-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial x^i} - \frac{e}{c}\varphi_i\psi\right) - \frac{1}{2}\overline{M}g_{ik},\right\} \quad (55)$$

wo

$$\overline{M} = \frac{1}{m}g^{ik}\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\varphi}{\partial x^i} - \frac{e}{c}\varphi_i\varphi\right)\left(-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial x^k} - \frac{e}{c}\varphi_k\psi\right) + mc^2\varphi\psi. \quad (56)$$

Weiter folgt

$$s_i = \frac{e}{2mc}\left\{\frac{h}{2\pi i}\left(\psi\frac{\partial\varphi}{\partial x^i} - \varphi\frac{\partial\psi}{\partial x^i}\right) - 2\frac{e}{c}\varphi_i\varphi\psi\right\} \quad (57)$$

in Übereinstimmung mit zuerst von Schrödinger und Gordon gegebenen Ausdrücken für den Energie-Impulstensor und den Viererstrom. Auf Grund von (51) und (34) müssen die Ausdrücke (55) und (57) tatsächlich den Erhaltungssätzen genügen.

§ 4. Die Feldgleichungen. Wir wollen jetzt von unserem Gesichtspunkt aus die Feldgleichungen der Relativitätstheorie betrachten. Es seien R_{ik} die Komponenten des verjüngten Krümmungstensors, also

$$R_{ik} = \frac{\partial\Gamma^\alpha_{i\alpha}}{\partial x^k} - \frac{\partial\Gamma^\alpha_{ik}}{\partial x^\alpha} + \Gamma^\beta_{i\alpha}\Gamma^\alpha_{k\beta} - \Gamma^\alpha_{ik}\Gamma^\beta_{\alpha\beta} \quad (i, k = 1, 2, 3, 4), \quad (58)$$

wo

$$\Gamma^i_{rs} = \frac{1}{2}g^{ik}\left(\frac{\partial g_{kr}}{\partial x^s} + \frac{\partial g_{ks}}{\partial x^r} - \frac{\partial g_{rs}}{\partial x^k}\right) \quad (i, r, s = 1, 2, 3, 4) \quad (59)$$

die wohlbekannten Dreiindizessymbole bezeichnen. Es sei ferner

$$G_{ik} = R_{ik} - \frac{1}{2}g_{ik}R, \quad (60)$$

wo

$$R = g^{ik}R_{ik} \quad (61)$$

die Krümmungsinvariante bedeutet. Mit diesen Bezeichnungen lauten bekanntlich die Einsteinschen Feldgleichungen für das Gravitationsfeld

$$G^{ik} = -\varkappa\,(T^{ik} + S^{ik}) \qquad (i, k = 1, 2, 3, 4), \tag{62}$$

wo wir aus später ersichtlichen Gründen die kontravarianten Komponenten gewählt haben. Hier sind S^{ik} die kontravarianten Komponenten des Energie-Impulstensors des elektromagnetischen Feldes, dessen kovariante Komponenten lauten

$$S_{ik} = F_{ri}\,F_{sk}\,g^{rs} - \frac{1}{4}\,F_{rs}\,F^{rs}\,g_{ik} \qquad (i, k = 1, 2, 3, 4), \tag{63}$$

während $\varkappa$ die Einsteinsche Gravitationskonstante bedeutet.

Ferner lautet die Einsteinsche Verallgemeinerung der Maxwellschen Gleichungen für das elektromagnetische Feld

$$\frac{1}{\sqrt{-g}}\,\frac{\partial\sqrt{-g}\,F^{ik}}{\partial x^k} = s^i \qquad (i = 1, 2, 3, 4). \tag{64}$$

Bekanntlich gilt nun identisch

$$\mathrm{Div}_i\,G = 0, \quad \frac{\partial\sqrt{-g}\,s^k}{\partial x^k} = 0 \qquad (i = 1, 2, 3, 4), \tag{65}$$

wo wir einen Augenblick s^i als Abkürzung des Ausdrucks auf der linken Seite von (64) gebraucht haben. Ferner hat man

$$\mathrm{Div}_i\,S = -F_{ik}\,s^k \qquad (i, k = 1, 2, 3, 4), \tag{66}$$

wo wiederum s^k als Abkürzung für $\frac{1}{\sqrt{-g}}\,\frac{\partial\sqrt{-g}\,F^{ik}}{\partial x^k}$ steht. Diese Identitäten führen auf Grund der Feldgleichungen (62) und (64) in wohlbekannter Weise zu den Erhaltungssätzen für elektrische Ladung, Energie und Impuls.

Nach diesen Vorbereitungen betrachten wir den fünfdimensionalen Tensor Γ^{ik}, der das genaue Analogon zu dem vierdimensionalen Tensor G^{ik} ist. Er hängt nach (14) von den g_{ik}, den φ_i und deren ersten und zweiten Differentialquotienten nach x^1, x^2, x^3, x^4 ab. Ferner erfüllt er die Identitäten

$$\Delta\mathrm{iv}_i\,\Gamma = 0 \qquad (i = 0, 1, 2, 3, 4), \tag{67}$$

wofür wir nach (34) auch schreiben können

$$\frac{1}{\sqrt{-g}}\,\frac{\partial\sqrt{-g}\,\Gamma_0^k}{\partial x^k} = 0, \quad \mathrm{Div}_i\,\overline{G} - \beta\,F_{ik}\,\Gamma_0^k = 0 \quad (i = 1, 2, 3, 4), \tag{68}$$

wo $\overline{G}$ einen vierdimensionalen Tensor mit den Komponenten Γ^{ik} ($i, k = 1, 2, 3, 4$) bezeichnet. Nach § 2 müssen ja diese Γ^{ik} der Gruppe (A) gegenüber einen symmetrischen vierdimensionalen Tensor bilden.

Betrachten wir zuerst die Komponenten Γ_0^k, die nach § 2 der Gruppe (A) gegenüber einen Vierervektor bilden, dessen Divergenz nach (68) identisch verschwindet. Aus den Größen g_{ik}, φ_i selbst und ihren ersten Differentialquotienten läßt sich, wie man leicht sieht, keine Größe bilden, die (A) gegenüber sich wie ein Vierervektor verhält. (Die φ_i bilden ja nur dann einen Vierervektor, wenn x^0 untransformiert bleibt.) Die einzigen unabhängigen Tensoren zweiten Ranges, die aus diesen Größen gebildet werden können, sind ferner g_{ik} und F_{ik}. Wenn wir noch die zweiten Differentialquotienten der g_{ik} und φ_i hinzunehmen, und zwar linear, so bekommen wir als einzigen Vierervektor const $\frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial \sqrt{-g} F^{ik}}{\partial x^k}$, dessen Divergenz wirklich identisch verschwindet. Von dieser Form muß also Γ_0^i sein. Den konstanten Faktor können wir bestimmen, indem wir z. B. in dem allgemeinen Ausdruck für Γ_0^i alle Größen g_{ik} und drei der Größen φ_i als konstant annehmen. Es folgt dann

$$\Gamma_0^i = -\frac{1}{2} \beta \frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial \sqrt{-g} F^{ik}}{\partial x^k} \qquad (i = 1, 2, 3, 4). \tag{69}$$

Aus (68) und (66) folgt nun

$$\mathrm{Div}_i\, G \equiv \frac{1}{2} \beta^2\, \mathrm{Div}_i\, S \qquad (i = 1, 2, 3, 4). \tag{70}$$

Es muß also $\overline{G}_{ik} - \frac{1}{2} \beta^2 S_{ik}$ ein Tensor mit identisch verschwindender Divergenz sein. Die einzigen unabhängigen aus den g_{ik}, φ_i und deren ersten und zweiten Differentialquotienten zu bildenden Größen, die sich (A) gegenüber wie symmetrische Tensoren zweiten Ranges verhalten und außerdem linear sind in den zweiten Differentialquotienten, sind aber neben den schon genannten (g_{ik}, F_{ik}) nur G_{ik}, $R g_{ik}$, S_{ik} und $F_{rs} F^{rs} g_{ik}$. Verlangen wir noch, daß die Divergenz des Tensors identisch verschwinden soll, so bleibt als einzige Möglichkeit übrig const G_{ik} + const g_{ik}. Da nun durch Nullsetzen der φ_i, wie leicht zu zeigen ist, die Γ^{ik} einfach in die G^{ik} übergehen, so muß also gelten

$$\Gamma^{ik} \equiv G^{ik} + \frac{1}{2} \beta^2 S^{ik} \qquad (i, k = 1, 2, 3, 4). \tag{71}$$

Wir wollen nun die Annahme machen, daß die noch unbestimmte Konstante β folgendermaßen mit der Einsteinschen Gravitationskonstante $\varkappa$ zusammenhängt*

$$\beta = \sqrt{2\varkappa}. \tag{72}$$

Wir können dann zufolge (37) den Feldgleichungen der Relativitätstheorie die folgende einfache Form geben

$$\Gamma^{ik} = -\varkappa\Theta^{ik},\ \Gamma_0^k = -\varkappa\Theta_0^k \quad (i, k = 1, 2, 3, 4), \tag{73}$$

wo Θ den fünfdimensionalen Impulsenergie-Elektrizitätstensor bedeutet.

Da es nicht notwendig ist, die Größe Θ_{00} festzulegen, können wir diesen Gleichungen eine noch symmetrischere Form geben, wenn wir als Definition von Θ_{00} noch die folgende Gleichung hinzufügen

$$\Gamma_{00} = -\varkappa\Theta_{00}. \tag{74}$$

Durch eine einfache Rechnung folgt hieraus

$$\Theta_{00} = \frac{1}{2} g_{ik}\Theta^{ik} + \frac{3}{4} F_{ik}F^{ik}, \tag{75}$$

und wir können für die Feldgleichungen schreiben

$$\Gamma_{ik} = -\varkappa\Theta_{ik} \qquad (i, k = 0, 1, 2, 3, 4), \tag{76}$$

welches außer (75) eben 14 Bestimmungsgleichungen für die g_{ik} und φ_i ergibt.

Eine andere Weise, dem Fehlen einer fünfzehnten Feldgleichung Rechnung zu tragen, ergibt sich, wenn wir die Variation des Integrals $\int\ldots\int\sqrt{-\gamma}\,P\,dx^0\ldots dx^4$ betrachten, das über ein geschlossenes fünfdimensionales Gebiet G zu erstrecken ist, und wo P die fünfdimensionale Krümmungsinvariante bedeutet. Man hat nach bekannten Formeln, wenn die γ_{ik} variiert und am Rande des Gebiets festgehalten werden,

$$\delta\int\ldots\int\sqrt{-\gamma}\,P\,dx^0\ldots dx^4 = -\int\ldots\int\sqrt{-\gamma}\,dx^0\ldots dx^4\sum\Gamma^{ik}\delta\gamma_{ik}. \tag{77}$$

Geben wir nun von vornherein den γ_{ik} die Werte (14), so daß γ_{00} unvariiert bleibt, so folgt auf Grund von (27)

$$\delta\int\ldots\int\sqrt{-\gamma}\,P\,dx^0\ldots dx^4 = -\int\ldots\int\sqrt{-\gamma}\,dx^0\ldots dx^4\,\{\Gamma^{ik}\delta g_{ik} + 2\beta\,\Gamma_0^k\,\delta\varphi_k\}. \tag{78}$$

In derselben Weise folgt

$$\int\ldots\int\sqrt{-\gamma}\,dx^4\ldots dx^4\sum\Theta^{ik}\delta\gamma_{ik} = -\int\ldots\int\sqrt{-\gamma}\,dx^0\ldots dx^4\,\{\Theta^{ik}\delta g_{ik} + 2\beta\,\Theta_0^k\,\delta\varphi_k\}. \tag{79}$$

* Hätten wir die fünfte Dimension als zeitartig betrachtet, so hätte das Glied $\frac{1}{2}\beta^2 S^{ik}$ das umgekehrte Zeichen bekommen, was als Argument für die Raumartigkeit der fünften Dimension zu betrachten ist.

Wenn C den nicht zu variierenden Wert von $\sum \gamma_{ik} \Theta^{ik}$ bedeutet, so wird der Ausdruck linker Hand in der letzten Gleichung offenbar gleich*

$$\delta \int \dots \int \sqrt{-\gamma}\, d x^0 \dots d x^4 \left\{\sum \gamma_{ik} \Theta^{ik} - C\right\},$$

wo die γ_{ik} zu variieren sind, so daß wir die Feldgleichungen (73) zusammenfassen können durch das Variationsprinzip

$$\delta \int \dots \int \sqrt{-\gamma}\, d x^0 \dots d x^4 \left\{P - \varkappa \left(\sum \gamma_{ik} \Theta^{ik} - C\right)\right\} \cdot \tag{80}$$

In ähnlicher Weise können die aus den wellenmechanischen Ansätzen (46) für den Tensor Θ^{ik} fließenden Feldgleichungen nach (45) durch das folgende Variationsprinzip dargestellt werden

$$\delta \int \dots \int \sqrt{-\gamma}\, d x^0 \dots d x^4 \,(P + \varkappa M) = 0, \tag{81}$$

wo die Variation nach U noch zu der Wellengleichung (50) führt.

Ein anderer naheliegender Ausweg, um die volle fünfdimensionale Symmetrie der Feldgleichungen herbeizuführen, ist, die Annahme $\gamma_{00} = 1$ fallen zu lassen. In der Tat möchte man versucht sein die fünfzehnte Größe γ_{00} in Verbindung zu bringen mit der die Materie charakterisierenden Wellenfunktion U, um so eine formale Vereinigung von Materie und Feld zu erreichen. Da ein Versuch in dieser Richtung keine sehr versprechenden Resultate ergeben hat, wollen wir uns hier damit begnügen die Ergebnisse der Rechnung kurz mitzuteilen.

Anstatt der vorhin benutzten γ_{ik} führen wir andere Größen $\bar{\gamma}_{ik}$ ein, die folgendermaßen mit den alten Größen zusammenhängen

$$\bar{\gamma}_{ik} = e^{\Lambda} \gamma_{ik} \qquad (i, k = 0, 1, 2, 3, 4), \tag{82}$$

wo Λ irgend eine Funktion von x^0, x^1, x^2, x^3, x^4 bedeutet. Die zu den $\bar{\gamma}_{ik}$ gehörige Krümmungsinvariante sei mit $\bar{P}$ bezeichnet. Dann ergibt sich

$$\bar{P} = e^{-\Lambda} \left\{P + 4 \bigcirc \Lambda + 3 \sum \gamma^{ik} \frac{\partial \Lambda}{\partial x^i} \frac{\partial \Lambda}{\partial x^k}\right\}. \tag{83}$$

Die zugehörigen Größen $\bar{\Gamma}^{ik}$ können wir aus der Variationsformel

$$\delta \int \dots \int \sqrt{-\bar{\gamma}}\, d x^0 \dots d x^4 \bar{P} = - \int \dots \int \sqrt{-\bar{\gamma}}\, d x^0 \dots d x^4 \sum \bar{\Gamma}^{ik} \delta \bar{\gamma}_{ik}$$

ableiten. Eine einfache Rechnung zeigt nun, daß

$$\int \dots \int \sqrt{-\bar{\gamma}}\, d x^0 \dots d x^4 \bar{P} = \int \dots \int \sqrt{-\gamma}\, d x^0 \dots d x^4 \left\{\Phi^2 P - \frac{16}{3} \sum \gamma^{\mu\nu} \frac{\partial \Phi}{\partial x^\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial x^\nu}\right\}, \tag{84}$$

wo

$$\Phi = e^{3/4\, \Lambda} = (\bar{\gamma}_{00})^{3/4}. \tag{85}$$

* In dem früher vom Verfasser, l. c., S. 898 gegebenen Ausdruck fehlt die Größe C.

Wenn wir diese Formel mit (81) vergleichen, so scheint im ersten Augenblick mit Rücksicht auf (43) eine Ähnlichkeit zu bestehen. Eine nähere Betrachtung zeigt jedoch, daß diese Ähnlichkeit illusorisch ist, was besonders durch den Zeichenunterschied zum Vorschein kommt.

Solange wir uns überhaupt an die klassischen Theorien halten, dürfte die obige Darstellung mit der Annahme $\gamma_{00} = 1$, die in sich geschlossen ist und zu den Gesetzen der gewöhnlichen Relativitätstheorie führt, die befriedigenste sein. Eine allgemeinere Verwertung der fünfdimensionalen Feldgleichungen kann man wohl erst durch die Einführung der Quantentheorie erwarten, wobei auch die Annahme, daß die γ_{ik} von x^0 unabhängig sind, durch eine rationellere zu ersetzen sein wird*.

* Die Existenz des elektrischen Elementarquantums legt in der Tat die Annahme nahe, daß die γ_{ik} — wenn wir von der Einführung der Quantentheorie in die raum—zeitlichen Relationen vorläufig absehen — als Matrizen von der Form

$$\begin{pmatrix} \alpha_{ik}, & \beta_{ik} e^{\frac{2\pi i}{h} p_0 x^0} \\ \beta^*_{ik} e^{-\frac{2\pi i}{h} p_0 x^0} & \alpha^*_{ik} \end{pmatrix}$$

zu betrachten sind, wo α_{ik} und α^*_{ik}, β_{ik} und β^*_{ik} konjugiert komplex sind, eine Form, die sowohl bei Additionen wie auch bei Multiplikationen nach den Matrizenrechenregeln erhalten bleibt. Es liegt hier ein Fall vor, der eine gewisse Ähnlichkeit aufzuweisen scheint mit der von Pauli und Jordan gegebenen Behandlung des rotierenden Elektrons. London (Naturwiss. **15**, 5, 1927) hat auf die Möglichkeit hingewiesen, x^0 als Drehwinkel des Elektrons um seine Achse zu betrachten. Doch dürfte dies kaum zutreffend sein, da nach der Definition von x^0 die zu ihr konjugierte Größe die elektrische Ladung und nicht der Drehimpuls des Elektrons ist. Es scheint jedoch ein innerer Zusammenhang zu bestehen zwischen der eben vorgeschlagenen Einführung der fünften Dimension und der von Jordan in Analogie zu der Theorie des rotierenden Elektrons gegebenen Darstellung der antisymmetrischen Lösung der Koordinatenraumgleichung, worauf ich demnächst zurückzukommen hoffe.

Studien zur Frage nach der Existenz einer Elektrisierung durch Reibung zwischen festen Körpern und Gasen. I.

Von **M. A. Schirmann** in Wien.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1927.)

Es wird eine neue Hypothese über das Bestehen einer elektrischen Doppelschicht an Oberflächen fester Körper aufgestellt, derart, daß deren äußere elektrische Belegung wenigstens in der an den Oberflächen fester Körper haftenden Gas- bzw. Feuchtigkeitshaut gelegen ist und diese durch „Reibung" von Gasen an festen Körpern abgetrennt werden kann. — An Hand einer Reihe von photographischen Aufnahmen von Quecksilberdampfstrahlen in einer Quecksilberdampfstrahlpumpe aus Glas, die in dem durch Kontaktelektrizität als Quelle der Reibungselektrizität verursachten elektrischen Felde zum Leuchten angeregt wurden, wird eine Entscheidung in der Frage getroffen, ob, wann und wo das Leuchten des Dampfstrahls auf Trennung der elektrischen Doppelschicht durch Kondenströpfchen gegen Glas bzw. durch den rasch bewegten Quecksilberdampfstrahl gegen Glas zurückzuführen sei. — Bei den normalen Betriebsbedingungen einer gewöhnlichen Glas-Quecksilberdampfstrahlpumpe, d. h. niedrigst mögliches Vorvakuum (10 bis 20 mm Hg) und bis zur maximal möglichen Heizung, also kleiner Dampfstrahlgeschwindigkeit, ist trotz guter Saugwirkung des Dampfstrahls noch keine „sichtbare" Elektrisierung durch Reibung zwischen dem Glas und dem Quecksilberdampfstrahl vorhanden; Leuchterscheinungen in diesem Arbeitsbereich sind bloß auf Elektrisierung durch Reibung zwischen Glas und Quecksilberkondenströpfchen zurückzuführen. — Wird hingegen dasselbe Quecksilberdampfstrahlpumpenmodell außergewöhnlichen Betriebsbedingungen unterworfen, d. h. einem guten Vorvakuum (8 bis 10^{-4} mm Hg) und bis zur maximal möglichen Heizung, also Voraussetzungen für große Dampfstrahlgeschwindigkeit, so tritt ein Leuchten des Quecksilberdampfstrahles an Stellen seiner größten „Reibung" im Glasrohre ein, wo infolge der Pumpenkonstruktion und der Betriebsbedingungen weder Gelegenheit zur Kondensation von Quecksilberdampf zu reibenden Tröpfchen gegeben ist, noch zur Ausbildung eines Kontaktpotentials als Quelle der Reibungselektrizität zwischen Glasdüse und mitgerissenen, verspritzten, verschleppten oder zurückgefallenen festen oder flüssigen Partikelchen als Ursprung des zum Leuchten des Quecksilberdampfes nötigen elektrischen Feldes. Aus Nachleuchterscheinungen des auf diese Weise zum Leuchten angeregten Quecksilberdampfstrahls folgt eine Abklingungszeit von minimal $7{,}9 \cdot 10^{-5}$ Sek., wobei die Dampfstrahlgeschwindigkeit aus der „Glockenbildung" des Stromlinienverlaufs errechnet wird. Die Existenz einer Reibungselektrisierung zwischen Glas und Quecksilberdampfstrahl kann durch diese Versuche als sichergestellt angesehen werden.

§ 1. Einleitung. Zur Klärung der Ansichten über den Mechanismus der Reibungselektrizität ist in jüngster Zeit die Frage nach der Existenz einer Elektrisierung durch Reibung zwischen festen Körpern und Gasen durch eine in dieser Zeitschrift stattgehabte Diskussion zwischen Perucca* und Güntherschulze** aktuell geworden.

* E. Perucca, ZS. f. Phys. **39**, 241, 1926.

** A. Güntherschulze, ebenda **39**, 245, 1926.

Trotzdem die Reibungselektrizität die älteste Form der Elektrisierung ist, hat man zwischen gasförmigen Körpern einerseits und festen oder flüssigen Körpern andererseits keine Elektrizitätserzeugung nachweisen können. Erst Faraday* fand, daß bei der Reibung eines mit Flüssigkeitströpfchen gemischten Gas- oder Dampfstromes an festen Körpern oft ziemlich bedeutende Elektrizitätsmengen entstehen. Und so hat man auch die Wirkungsweise der theoretisch äußerst interessanten Armstrongschen Dampfelektrisiermaschine ** — einer Zufallsentdeckung —, bei welcher sich der aus abgekühlten Röhren mit Holz-, Glas- bzw. Asphaltauskleidung ausströmende Wasserdampf positiv gegen den Dampfkessel auflädt, in der Hauptsache auf die Reibung der Kondenströpfchen im Dampfstrahl am Röhreninnern zurückgeführt.

Das erstemal, wo man überhaupt einem Gase eine Rolle bei der durch Berührungselektrizität entstandenen und durch Reibung getrennten Elektrisierung zugestanden hat, war bei der von P. Lenard *** untersuchten Wasserfallelektrizität, wo eine Aufladung von Gas gegen Flüssigkeit festgestellt wurde. Der Wasserfalleffekt hatte die Auffindung analoger Effekte für Quecksilber, wässerige Lösungen dielektrischer und elektrolytisch leitender Flüssigkeiten im Gefolge.

Aber schon bei den das Problem der Anordnung von Ladungen in den Grenzschichten flüssiger Metalle betreffenden Versuchen über Durchsprudeln von verschiedenen Gasen durch metallische Flüssigkeiten (nämlich Hg), dem sogenannten Sprudeleffekt beim Quecksilber, wurden nicht mehr eindeutige Resultate erzielt und der Effekt bloß der Anwesenheit von Verunreinigungen zugeschrieben und bei ganz reinem und trockenem Quecksilber überhaupt in Frage gestellt ****.

Also nicht bloß die Existenz der Elektrisierung zwischen festem Körper und Gas, sondern auch der Sprudeleffekt bei flüssigen Metallen war bereits einmal in Frage gestanden.

Nun hat letzteres Problem durch die Untersuchungen von Coehn und Duhme † seine restlose Lösung erfahren, und die Existenz eines eindeutigen Sprudeleffektes an reinem Quecksilber unabhängig von der Gasart kann als sichergestellt angesehen werden.

---

* Faraday, Exper. Res. Ser. **18**, 1843.
** Armstrong, Mech. Mag. **48**, 64, 1845.
*** P. Lenard, Ann. d. Phys. **47**, 463, 1915.
**** A. Becker, ebenda **29**, 909, 1909; M. de Broglie, C. R. **145**, 172, 1907; G. Aronheim, ZS. f. phys. Chem. **97**, 96, 1920.
† A. Coehn und E. Duhme, ZS. f. Phys. **27**, 358, 1924.

Die im folgenden ausführlich erörterte Reihe von systematischen Beobachtungen zum Selbstleuchten angeregter Quecksilberdampfstrahlen in Glas-Quecksilberdampfstrahlpumpen, welche gelegentlich von Untersuchungen über den Stromlinienverlauf von aus zylindrischen Düsen austretenden Dampfstrahlen in Quecksilberdampfstrahlpumpen systematisch verfolgt werden konnten, gestatten nun eine entscheidende Lösung in der Frage der Existenz einer Elektrisierung durch Reibung zwischen festen Körpern und Gasen im bejahenden Sinne zu treffen.

Als erster hat Perucca* die durch verschiedene, allerdings mehrdeutige Erscheinungen (Elektrisierung in der Armstrongschen Dampf-Elektrisiermaschine, Aufladung von Gasbomben während des Gasausströmens, Elektrisierung durch Geschützfeuer usw.) nahegelegte Möglichkeit einer wirklichen Triboelektrizität zwischen festem Körper und Gas an einer dazu bestimmten Versuchsapparatur untersucht. Nachdem seine vorläufigen Betrachtungen leuchtenden Quecksilberdampfes in einer Volmerschen Quecksilberdampfstrahlpumpe aus Glas keine Entscheidung gebracht hatten, ob das jenes Leuchten des Dampfes verursachende elektrische Feld direkt durch Reiben des Quecksilberdampfes an dem Glas der Pumpe hervorgerufen wurde oder durch Berührung und Abgleiten der Tröpfchen kondensierten Quecksilbers an der Glaswand entstanden ist, baute er eine eigene Versuchsanordnung unter dem Gesichtspunkt, daß sich die Elektrisierung durch den Kontakt von flüssigem Quecksilber und der metallisch gewählten Gefäßwand auf den einfachen Voltaeffekt, der bloß einige Volt beträgt, reduziert. Es wird dabei von der Oberfläche eines auf der Mündung eines eisernen Rohres liegenden kleinen Quecksilbertropfens im hohen Vakuum (Druck kleiner als 10^{-5} mm Hg) ein Quecksilberdampfstrom gegen einen knapp darüber justierten Kollektor aus Eisen, Platin oder Nickel eines Blattelektroskops verdampft. Es konnten z. B. beim Kollektor aus Eisen negative Aufladungen bis zu 550 Volt beobachtet werden.

In dem Referat zu dieser Arbeit bzw. in einer Bemerkung dazu in dieser Zeitschrift** führt Güntherschulze die Erzeugung dieser elektrischen Spannungen auf die Trennung der Elektrizitäten durch Reibung zwischen kleinen Quecksilbertröpfchen und Kollektor, und zwar so hoher Spannungen auf die enorme Kapazitätsabnahme des Systems Kollektor—Metalltröpfchen bei der Aufhebung der Berührung durch dieselben; diese kleinen Teilchen wären entweder solche, die der Gasstrahl in mikro-

* E. Perucca, ZS. f. Phys. **34**, 120, 1925.

** E. Perucca, l. c.

skopischer bzw. submikroskopischer Größe an flüssigen oder festen Teilchen mitführt oder solche, die erst aus dem Dampf am Kollektor zu Tröpfchen kondensiert werden (Quecksilberkondensation am Kollektor).

Als Beweis für eine Elektrisierung von Gasen durch „Reibung“ an festen Körpern, die Güntherschulze aus einigen nicht stichhaltigen Gründen überhaupt für unmöglich hält, können die interessanten Experimente Peruccas in der bisherigen Versuchsanordnung aber noch nicht angesehen werden. Bei seiner bisherigen Anordnung mit einer Kollektortemperatur von etwa 35° C, bei einer Verdampfungstemperatur des Quecksilbers von etwa 95° C (Zimmertemperatur 20° C), ist sowohl eine Kondensation zu Tröpfchen bereits im Dampfstrahl noch vor Auftreffen des Dampfstrahls auf den Kollektor möglich als eine starke Kondensation des auftreffenden Dampfstrahls auf dem Kollektor bzw. ein Abfallen der Tröpfchen sicherlich anzunehmen. Darum ist bei diesen Versuchen auch bei Vorhandensein der Elektrisierung des Kollektors durch Reibung des Dampfstrahls an demselben eine unübersehbare Vermischung der Resultate durch die Triboelektrizität Kollektor-abfallende Kondenströpfchen unvermeidlich, und sind von Perucca selbst in dieser Hinsicht verbesserte Versuchsbedingungen für eine zukünftige Untersuchung in Aussicht gestellt worden*.

§ 2. Theoretische Betrachtungen. Will man theoretisch die Frage nach der Existenz einer Elektrisierung durch Reibung zwischen festen Körpern und Gasen erörtern, so muß man an die gegenwärtige Vorstellung über den Ursprung und die Erzeugung der Triboelektrizität im allgemeinen anknüpfen.

Die Helmholtzsche Vorstellung über die Vorgänge bei der Reibungselektrizität, die im weiteren Verlauf der Forschung auf diesem Gebiet an Realität gewonnen hat und durch die Untersuchungen von Coehn einerseits über den Ladungssinn bei sich berührenden bzw. aneinander geriebenen Isolatoren in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante, andererseits über den Bewegungssinn isolierender Flüssigkeiten bei der elektrischen Überführung als bewiesen gelten kann, beruht bekanntlich auf einer Zurückführung der Reibungselektrizität auf Kontaktelektrizität. Da die Reibung die Elektrizitäten nur trennt, war von vornherein vermutet worden, daß die Ursache der Reibungselektrizität

* Nachtrag bei der Korrektur: Wie mir Herr Prof. Perucca eben mitteilt, seien auch diese seine angekündigten Versuche mit einem heißen Kollektor zugunsten der Existenz einer Reibungselektrisierung zwischen Gas und festem Körper ausgefallen.



dieselbe ist, wie die der Kontaktelektrizität. Bei Berührung zweier Körper bildet sich vermöge der Anziehungen der entgegengesetzten Elektrizitäten, welche teils an den Molekülen gebunden (bei Isolatoren), teils frei beweglich sind (Metall, Elektrolyt), eine elektrische Doppelschicht aus und erst die Zerreißung derselben durch die Reibung ruft das Auftreten der getrennten Elektrizitäten hervor.

Die Experimente zur Verifikation der Helmholtzschen Kontakttheorie der Reibungselektrizität bezogen sich auf Überprüfung des Zusammenhanges zwischen Reibungselektrizität und Kontaktelektrizität durch Feststellung des gleichen Ladungssinnes und der gleichen Wirkungen bei gleichen die beiden verursachenden Versuchsumständen. Ist bloß der eine von den sich reibenden Körpern ein Isolator, der andere aber ein Metall oder ein Elektrolyt, bei welch letzteren die Elektronen bzw. Ionen als beweglich angenommen werden müssen, so ist die Bildung einer Doppelschicht, die von den Ionen eines Elektrolyten oder eines Gases gebildet und dann zerrissen wird, einfach zu verstehen. Der Ladungssinn läßt sich in diesen Fällen nach den Gesetzen der Kontaktelektrizität, die von der Ionenbeweglichkeit und der Lösungstension und entsprechenden Größen abhängen, angeben. Bei im Hochvakuum reproduzierbarer Aufladung von Metallen gegen Dielektrika hängt er ab von der Tendenz der Metalle zur Abgabe von Elektronen und der Aufnahmefähigkeit des Dielektrikums für positive Metallionen*. Handelt es sich aber um den häufigeren Fall der Berührung oder Reibung zweier Isolatoren aneinander, so ist, da die Moleküle eines Dielektrikums getrennte positive oder negative Ladungen besitzen, bei inniger Berührung wegen gegenseitiger Anziehung ungleichnamiger Elektrizitäten auf beiden Körpern wohl die prinzipielle Bildung einer Doppelschicht leicht erklärbar, doch muß zum Zustandekommen einer wirklichen Doppelschicht von einiger Ausdehnung noch ein besonderes regulierendes Prinzip obwalten. Letzteres hat Coehn** in der Dielektrizitätskonstante erkannt, und zwar so, daß sich bei Berührung von Dielektrizis der Stoff mit der höheren Dielektrizitätskonstante positiv gegen den mit der niedrigeren auflädt und die entscheidende Potentialdifferenz der Differenz der beiden Dielektrizitätskonstanten proportional ist.

Es steht nun die Frage zur Diskussion, ob und wann Gase von den Körpern, welche bei der Kontaktelektrizität bzw. Reibungselektrizität

* A. Coehn und A. Curs, ZS. f. Phys. **29**, 186, 1924.

** A. Coehn, Wied. Ann. **64**, 217, 1898; **66**, 1191, 1898; Ann. d. Phys. (4), **30**, 777, 1909.

gegen feste Körper beteiligt sein können, ausgeschlossen sein sollten, während sie bei der Kontakt- und Reibungselektrisierung zwischen Flüssigkeit und Gasen eine primäre Rolle spielen. Und zwar ist aus einer Reihe von Versuchen über die Wasserfallelektrizität bzw. seine Umkehr, den Sprudeleffekt, die zur Klärung des Mechanismus der Berührungselektrizität angestellt wurden, für den Fall der Aufladung von Gasen gegen Flüssigkeiten eine Unabhängigkeit von der chemischen Natur des Gases festgestellt worden. Daraus, sowie aus einer Reihe anderer Tatsachen glaubt Lenard* zu schließen, daß die elektrische Doppelschicht, welche beim Austritt des Gases aus der Flüssigkeitsoberfläche zur Zerreißung gelangt, nicht einer Kontaktelektrizität Gas–Flüssigkeit zuzuschreiben ist, sondern, daß beide Ladungen der Doppelschicht der Flüssigkeitsoberfläche angehören, und zwar bei reinen elektrolytfreien Flüssigkeiten die positive Ladung dem Flüssigkeitsinnern zugewendet, die negative nach außen gerichtet, was eine negative Aufladung des Gases gegen die nicht metallische Flüssigkeit erklärt. Zur gleichen Vorstellung über die Verteilung der Ladungen an der Oberfläche von Flüssigkeiten führen die Untersuchungen von Coehn und Duhme** über den Sprudeleffekt an flüssigen Metallen, der sich gleichfalls unabhängig von der Natur der durchsprudelnden Gase ergeben hat. Auch bei flüssigen Metallen (Quecksilber und seinen Amalgamen) scheint die Funktion der durchperlenden Gase auch bloß darin zu bestehen, die stets vorhandene, ganz in der Flüssigkeitsoberfläche liegende elektrische Doppelschicht zu zerreißen und die von der Flüssigkeit weniger festgehaltene Ladung mitzunehmen. Während aber bei nichtmetallischen Flüssigkeiten die negative, wird bei metallischen Flüssigkeiten die positive Ladung mit dem Gase fortgeführt, was für reines Quecksilber bedeuten würde, daß die Elektronen vom Metall fester gehalten werden als die entsprechenden positiv geladenen Quecksilberpartikelchen, die, als feiner Staub vom Gase mitgeführt, eine positive „Gasladung“ ergeben.

Da über die Aufladung von Gasen durch Reibung derselben an festen Körpern bisher nur sehr wenige Angaben vorliegen, so kann man noch nicht mit Bestimmtheit behaupten, daß auch hier wie beim Reibungseffekt Flüssigkeit-Gas der Ladungssinn unabhängig von der Natur des Gases ist. Was die Ladung Gas gegen feste Röhrenwandung bei der Armstrongschen Dampfelektrisiermaschine betrifft, so lädt sich der Kessel mit Hartholz-, Glas- oder Asphalt-Austrittsöffnungen negativ, der

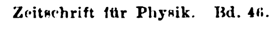
* P. Lenard, Ann. d. Phys. 47, 463, 1915.

** A. Coehn und E. Duhme, ZS. f. Phys. 27, 358, 1924.

Wasserdampf positiv auf, wohingegen durch Hineinbringen von etwas Terpentinöl in das Röhreninnere sich der Ladungssinn umkehrt. Bei den die Triboelektrizität fester Körper-Gas betreffenden Versuchen von Perucca im Hochvakuum lädt sich der Kollektor (aus Eisen, Platin und Nickel) stets negativ auf. Eigene Vorversuche mit gut isoliert aufgestellten Gasbomben zeigten beim Ausströmen von reinem Bombenstickstoff (durch fraktionierte Destillation der flüssigen Luft gewonnen und sorgfältigst getrocknet) aus der Düse des Metallmanometers eine positive Aufladung der Bombe, und zwar bereits nach einigen Sekunden eine Aufladung der 10-Liter-Bombe auf mehrere Hundert Volt.

Sollte sich aber im Laufe zukünftiger Versuche unter exakten Versuchsbedingungen eine Unabhängigkeit des Ladungssinnes von der Gasart ergeben, so wäre zu erwägen, ob nicht, ebenso wie bei der Flüssigkeit, die Doppelschicht mit entsprechender Polarität bereits vorhanden ist und das Gas nur die der Flüssigkeit abgewandte Belegung bei Reibung abtrennt, auch die Oberflächen fester Körper im allgemeinen bereits Sitz elektrischer Doppelschichten sind und das Gas bei Reibung die obere Belegung derselben mitreißt. Handelt es sich bei der Flüssigkeit um kleinste mitgerissene Flüssigkeitspartikel als Ladungsträger im Gase, so zwar, daß sie nur die äußere, nicht auch zugleich die innere Belegung der in der äußersten Flüssigkeitsschicht vorausgesetzten elektrischen Doppelschicht tragen, so könnte man beim festen Körper* — im Einklang mit Adsorptionserscheinungen von Gasen und Flüssigkeiten an festen Körpern — die Doppelschicht oder wenigstens deren äußere Belegung an die adsorbierte Gas- oder Flüssigkeitsschicht, bzw. an adsorbierte Gas- oder Flüssigkeitsionen gebunden denken. Die Abtrennung der äußeren Belegung aus der Doppelschicht erfordert das Vorhandensein großer, und zwar auf die äußerste Oberflächenschicht des festen Körpers lokalisierter Beschleunigungen, die entweder durch rasch bewegte feste Körper oder noch besser durch einen rasch bewegten Gas- oder Dampfstrom von außen her dem festen Körper erteilt werden können. Hingegen würden relativ zum Gase langsam bewegte Körper bzw. feste Partikel kein Anlaß für das Auftreten solch großer Beschleunigungen sein, da in diesem Falle große tangentiale Kräfte an der festen Oberfläche nicht vorkommen. Für die Annahme einer Doppelschicht am festen Körper, deren obere Belegung wenigstens einer Gas- oder Flüssigkeitsadsorptionsschicht angehört,

* Lenard folgert auch beim (amorphen) Erstarren einer Flüssigkeit das Fortbestehen einer ebensolchen Doppelschicht für den festen (unvollkommen) dielektrischen Körper. l. c.





sprechen die Ermüdungseffekte dieser neuen Triboelektrisierung im Vakuum, die sowohl bei Peruccas Versuchen als auch bei den vorliegenden beobachtet wurden: Eine zeitweilige Verarmung an Gas- oder Wasserdampfhaut durch den vorbeistreichenden Gas- oder Dampfstrahl. Das tritt dann ein, wenn die Versuche in einem Vakuum bzw. Hochvakuum mit Gas- oder Dampfströmen bzw. -strahlen angestellt werden, die unter den gegebenen Verhältnissen von der Oberfläche des geriebenen festen Körpers nicht adsorbiert werden, und die oberflächliche Gasschicht durch Reibung mit dem bewegten Gas bereits abgetragen ist, bis nach längerer Unterbrechung der Reibungsversuche die Erneuerung der Gasschicht durch Nachdiffusion aus dem Innern erfolgt.

Zur Überprüfung der Existenz einer gasförmigen bzw. flüssigen Doppelschicht an festen Körpern müßte man entgaste (vakuumgeschmolzene) feste Körper im Hochvakuum mit parallel zur festen Oberfläche rasch bewegten Dampfstrahlen, z. B. Quecksilberdampf, in Kontakt bringen. Die Ermüdungserscheinungen müßten in diesen Fällen unmittelbar nach dem Auftreten der Reibungseffekte eintreten.

Unter Annahme der Hypothese Doppelschicht in der Gasschicht am festen Körper lassen sich ohne weiteres die beobachteten elektrischen Spannungen bei Kontakt Quecksilberdampf–Metall bei den Experimenten von Perucca triboelektrisch deuten. Die Versuche im transversalen elektrischen Feld laden den bewegten (im Vakuum verdampfenden) Quecksilberdampfstrom, der sich an zwei nahe an ihm angeordneten Elektrodenblechen vorbeibewegt, positiv auf, was sich durch positive Aufladung des Kollektors kund tut; bei weiter auseinanderliegenden Elektroden konnte keine sichere Spur von Elektrisierung des Elektrometers festgestellt werden. Ist an den Elektrodenblechen die Gasdoppelschicht bereits vorhanden, so daß die positive Belegung, nach außen gekehrt, in der Gasschicht liegt, so kann diese vom bewegten Quecksilberdampfstrom losgetrennt und mitgenommen werden. Sind nun die Elektrodenbleche weit voneinander entfernt, so wird der Quecksilberdampfstrom bei weit abliegenden Elektroden weniger elektrisiert werden, als bei eingedrückten Elektroden, wo mehr Dampf an den Elektroden „gerieben“ werden kann, es wird also von dem weniger elektrisierten Quecksilberdampfstrom der elektrisch neutrale Teil beim Aufprallen eine negative Aufladung des Kollektors (und positive des abströmenden Dampfes) hervorrufen, die durch den positiven Teil des anlangenden Quecksilberdampfstromes aufgehoben werden kann; im Fall des mehr positiv elektrisierten Quecksilberdampfstromes wird aber die positive Ladung des anlangenden Quecksilberdampfstromes überwiegen; dafür

spricht auch die in diesem Fall kleinere positive Aufladung (maximal + 250 Volt) als beim direkten Aufprall auf den Kollektor (maximal — 550 Volt). Die Abtrennung der positiven Belegung der Gasdoppelschicht kann man sich beim Aufprall des Quecksilberdampfstromes auf eine feste Oberfläche etwa so vorstellen: Beim Auftreffen des Quecksilberdampfstromes auf die feste Oberfläche ist das plötzliche Abströmen des Quecksilber dampfes an der festen Fläche der Vorgang, welchem die Abtrennung der positiven Belegung der Gas- oder Wasserdampfhaut-Doppelschicht aus der festen Oberfläche zugeschrieben werden muß. Durch dieses Abströmen kommt die Elektrisierung des Dampfes durch „Reibung" am festen Körper zustande. Diese Erklärung für die Entstehung der Elektrisierung durch Reibung zwischen festen Körpern und Gasen beseitigt aber auch den Einwand, den Güntherschulze* gegen diese neue Art der Triboelektrizität in der Arbeit Peruccas vorgebracht hat. Er meint: Eine solche eventuelle Elektrisierung eines Gases gegen eine feste Oberfläche müßte sich beim Aufprall von Dampfmolekeln auf die feste Oberfläche in einem ruhenden Gase ebensogut ausbilden, wie in einem strömenden, da die ungeordneten Geschwindigkeiten der auf die Oberfläche des festen Körpers aufprallenden Gasmoleküle im Mittel zwischen 1840 m/sec bei Wasserstoff und 184 m/sec bei Quecksilber betragen, während sich beim Entlangströmen der Gasmasse als Ganzes an der festen Oberfläche über diese großen ungerichteten Bewegungen der Gasmoleküle nur noch eine geringfügige parallel zur festen Wand verlaufende Komponente überlagert. Es wird dabei übersehen, daß nicht das Aufprallen der einzelnen Moleküle auf die feste Oberfläche die unmittelbare Ursache für die Elektrisierung Gas–feste Oberfläche ist, sondern das zur festen Oberfläche parallele Entlangströmen der Gasmasse als Ganzes. Demnach sind für die „Reibungselektrisierung" Gas–fester Körper nicht die ungeordneten molekularen Geschwindigkeiten der Gasmoleküle, sondern die parallel zur festen Oberfläche verlaufende Geschwindigkeitskomponente der ganzen Gasmasse maßgebend.

Inwieweit die oberflächlich auf allen festen Körpern in Gas- bzw. Dampfatmosphäre befindlichen Gas- bzw. Feuchtigkeitsschichten an dem Vorgang der Reibungselektrisierung fester Körper–fester Körper beteiligt sind, kann wohl vermutet werden, doch kann ohne entsprechende Versuche im Hochvakuum noch keine sichere Deutung des Mechanismus der Reibungselektrisierung zwischen festen Körpern untereinander gegeben werden.

§ 3. **Beobachtungen und Versuche.** Gelegentlich einer Untersuchung über Dampfstrahlformen in Quecksilberdampfstrahlpumpen aus

* A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. 39, 245, 1926.



Glas wurden vermöge der durch den Quecksilberdampfstrahl hervorgerufenen Reibungselektrisierung Leuchtphänomene im Hg-Dampf beobachtet, die sichere Schlüsse auf die Existenz einer Elektrisierung zwischen Glas und Quecksilberdampf gestatten. Bekannt ist jedem, der mit Quecksilberdampfstrahlpumpen aus durchsichtigem Material gearbeitet hat, das schöne grüne Leuchten während des Betriebes der Dampfstrahlpumpe. Als Ursache wird gewöhnlich die bekannte Leuchterscheinung zum Vergleich herangezogen, die in einer evakuierten, Quecksilber enthaltenden Röhre auftritt, wenn Quecksilber an Glas vorbeigleitet. Wenn auch Perucca bei seinen vorläufigen Betrachtungen von der Möglichkeit einer Reibung von Quecksilberdampf am Glase der Pumpe spricht, so kann er selbst eine andere Erklärungsweise nicht ausschließen, nämlich die durch

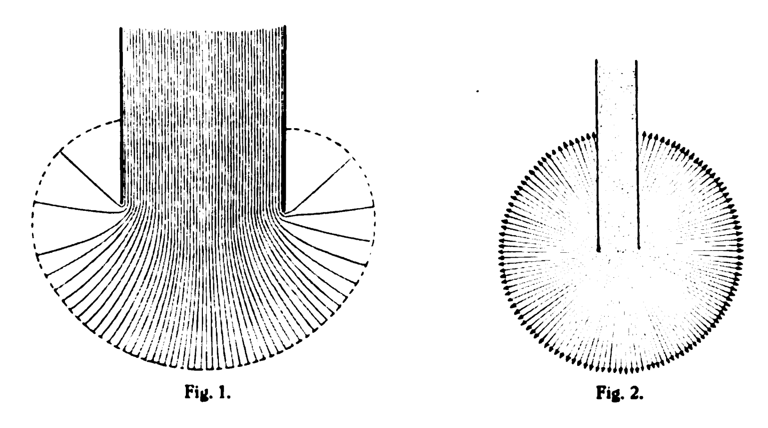


Fig. 1. Fig. 2.

Leuchten des Quecksilberdampfes infolge des durch die am Glase reibenden Quecksilbertröpfchen erzeugten elektrischen Feldes.

Bei den im folgenden beschriebenen Beobachtungen handelt es sich zum ersten Male um systematisch angestellte Versuche über eine Trennung der Reibungselektrizitäten zwischen Glas und Quecksilbertröpfchen einerseits und Glas und Quecksilberdampf andererseits. Bei Quecksilberdampfstrahlpumpen hat man es durch geeigneten Bau und gut angelegte Wärmeisolation verhältnismäßig leicht in der Hand Dampfstrahlen zu erzeugen, die weder mikroskopische noch submikroskopische flüssige Teilchen enthalten, noch kondensieren können.

Bevor auf die Beschreibung der Apparatur bzw. der Versuchsbedindingungen einer Quecksilberdampfstrahlpumpe (mit zylindrischer Treib- und zylindrischer Staudüse) näher eingegangen wird, sollen einige Stromlinienbilder von aus einem Dampfrohre ausströmendem Queck-

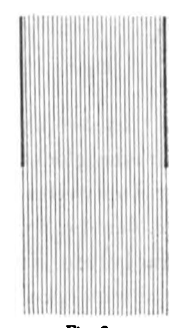
silberdampf die Bahn des ausströmenden Quecksilberdampfes veranschaulichen.

Die Figuren* gelten für das Ausströmen von Dampf aus zylindrischen Düsen nach einem Vorvakuum. Da sich die Moleküle in thermischer Bewegung nach allen Richtungen durcheinander bewegen, und die wirklichen Stromlinien unübersichtliche Zickzackkurven ergeben würden, so stellt die gezeichnete Stromlinie nicht die Bewegung der einzelnen Moleküle, sondern den Mittelwert aller Geschwindigkeiten in einem Molekülschwarm dar. Die Dichte der Stromlinien entspricht der Dichte des Dampfes.

Fig. 1 zeigt das Stromlinienbild für Dampf, der aus einer zylindrischen Düse mit einer Dampfgeschwindigkeit gleich der Schallgeschwindigkeit ausströmt. Der Dampf tritt aus der Treibdüse in das evakuierte gekühlte Rohr mit Schallgeschwindigkeit in Büschelform ein, doch strömt die Hauptmenge des Dampfes nach abwärts, nur wenig Dampf tritt nach oben zurück.

Fig. 2 stellt den entgegengesetzten Fall dar, daß die Eintrittsgeschwindigkeit des Dampfes in das Vakuum gegenüber der Molekulargeschwindigkeit verschwindend klein sei. Der aus der Treibdüse kommende Dampf breitet sich als Dampfbüschel ganz gleichmäßig nach allen Richtungen aus.

Fig. 1 und 2 sind extreme Fälle. Bei Dampfgeschwindigkeitswerten, die dazwischen liegen, ergibt eine Übergangsform beider Dampfbüschel das entsprechende Stromlinienbild. In beiden Fällen ist die freie Weglänge kleiner als die Weite der Treibdüse voraussetzt, so daß unter der Düsenmündung Zusammenstöße (Auseinander- und Zurückstöße) von Molekülen stattfinden.


Fig. 3.

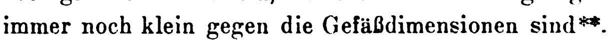
In Fig. 3 ist die freie Weglänge bedeutend größer gewählt als die Treibdüsenweite, so daß nur selten Zusammenstöße vorkommen, also eine Abstoßung von Moleküle nach der Seite nicht eintritt und man so gerade Stromlinien erhält. Werden alle Strömungslinien, die nicht parallel der Rohrachse sind, ausgeschaltet, was z. B. durch Kondensation der auf die gekühlte Staudüse auftreffenden Dampfmenge geschieht, so hat man das Stromlinienbild eines „Molekularstrahls“ vor sich. Ist die Dichtigkeit des Dampfstrahls weit über der Grenze für die gewöhnliche molekulare Strömung und bewegen sich die

* W. Molthan, ZS. f. techn. Phys. 7, 454, 1926.

Moleküle im Strahl nicht nur in paralleler Richtung, sondern auch mit fast gleicher Geschwindigkeit, dann werden in ihm auch keine Zusammenstöße zwischen den Dampfmolekülen vorkommen. Ein solcher Dampfstrahl ist dann ein sogenannter „Parallelstrahl“.

Die Ausbreitung der Stromlinien am Rand der Mündung der Treibdüse ist nach molekulartheoretischen Berechnungen angegeben worden, wobei die gefundenen Resultate auf die Ausbreitung des Dampfes vom Rande des Dampfstromes in das Vakuum nur übertragen sind; die Stromlinien, die aus der Mitte der Treibdüse kommend sich unten allmählich ausbreiten, die zurzeit nicht molekulartheoretisch berechnet werden können, sind im Anschluß an die hydrodynamischen Stromlinienbilder aus der Kontinuumstheorie ergänzt, was bei der kleinen freien Weglänge daselbst erlaubt ist*.

Aber auch in der Nähe der Treibdüse kann von einem „Versagen“ der Kontinuumstheorie noch gar keine Rede sein, da dort die freien Weglängen



immer noch klein gegen die Gefäßdimensionen sind**.

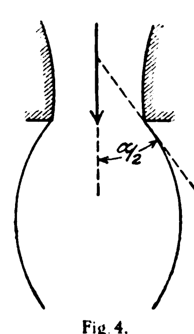


Fig. 4.

In Hinsicht auf das Auftreten von Überschallgeschwindigkeiten für den ins Hochvakuum eintretenden Quecksilberdampfstrahl sei betont, daß solche nicht bloß bei divergenten (de Laval-) Düsen auftreten, sondern, daß eine weitere mit steigendem Mündungsdruck wachsende Geschwindigkeitssteigerung des beim Verlassen der Zylinderdüse mit Schallgeschwindigkeit austretenden Dampfstrahles eintritt, da ja der äußere Gegendruck kleiner als der Mündungsdruck ist, die sogenannte „freie Expansion“.

Ist der Mündungsdruck sehr viel größer als der Außendruck, so bildet sich eine glockenförmige Dampfwolke aus, die nach der Machschen Theorie der Kopfwellen ein Strömungsbild*** nach Fig. 4 ergibt. Aus dem Winkel $\alpha/2$, den die Tangente an die Glockenkurve mit der Strahlachse einschließt, dem halben Kopfwellenwinkel, bezogen auf die dort vorhandene Schallgeschwindigkeit a, läßt sich nach

$$\sin \alpha/2 = a/u$$

die Dampfströmungsgeschwindigkeit (die einen Überschallgeschwindigkeitswert hat) längs der Glockenkurve berechnen; dabei ist die Geschwindigkeits-

* W. Molthan, l. c.

** J. Ackeret, Gasdynamik. Handb. d. Phys. VII, 301, 1927. W. Molthan, ZS. f. Phys. 7, 452, 1926.

*** C. Cranz u. Br. Glatzel, Ann. d. Phys. 43, 1186, 1914.

verteilung derart, daß die Dampfstrahlgeschwindigkeit von der Mündung an bis etwa zur Mitte der Glockenbildung zunimmt und dann wieder sinkt.

Da auch im Laufe der Diskussion der Versuchsresultate die Dauer des Nachleuchtens des Quecksilberdampfes in Rede stehen wird, soll hier einiges über dieses Phänomen vorausgeschickt werden.

Die gegenwärtig herrschende Anschauung hält das Leuchten des Dampfes mit dem Übergang des Atoms aus einem angeregten in einem normalen Zustand verbunden.

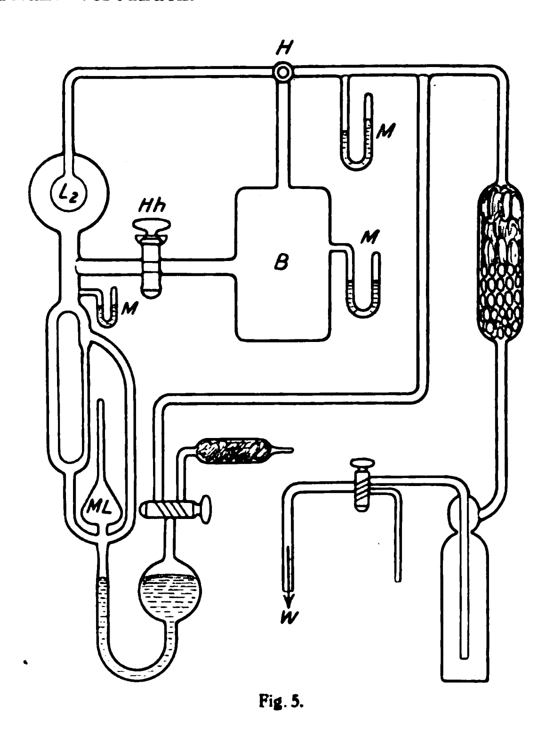


Fig. 5.

Eine große Zahl von Experimentalforschungen hat das Problem der Leuchtdauer zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gehabt.

Unter Anwendung einer Methode*, der das Hinwegreißen des Dampfes zugrunde liegt, wurde auch das Nachleuchten von Quecksilberdampf in einem bewegten Dampfstrom außerhalb des Entladungsraumes beobachtet. Die Dampfgeschwindigkeit betrug 75 m/sec; die Abklingungszeit für fünf Spektrallinien (5461, 4358 — 4347 — 4344, 4047, 3650, 3132 Å) ergab sich gleich $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ bis $7{,}7 \cdot 10^{-5}$ sec.

* M. Asterblum, ZS. f. Phys. 41, 294, 1927.

Die Versuchsapparatur zur Herstellung der durch Reibungselektrisierung hervorgerufenen leuchtenden Quecksilberdampfstrahlen (Fig. 5) besteht aus der Versuchsquecksilberdampfstrahlpumpe L_2 aus Glas, deren Vorvakuumansatz durch den Dreiweghahn *H* entweder an die Wasserstrahlpumpe *W* oder an den Ballon *B* (1,5 Liter) als Vorvakuum angeschlossen werden kann; der Ballon *B* selbst kann durch *H* vom Vorvakuum abgesperrt und durch einen Hochvakuumhahn* *Hh* an den Hochvakuumansatz der Quecksilberdampfstrahlpumpe angeschlossen und so auf ein höheres Vakuum als das Wasserstrahlpumpenvakuum ausgepumpt werden. Außer dem als Rezipienten angeschlossenen Ballon *B* fungierte ein McLeodsches Vakuummeter (Meßbereich 1 mm bis 10^{-5} mm) als Hochvakuumrezipient. Drei Manometer *M* sind vor dem Dreiweghahn, am Ballon und neben dem McLeodschen Vakuummeter eingeschaltet.

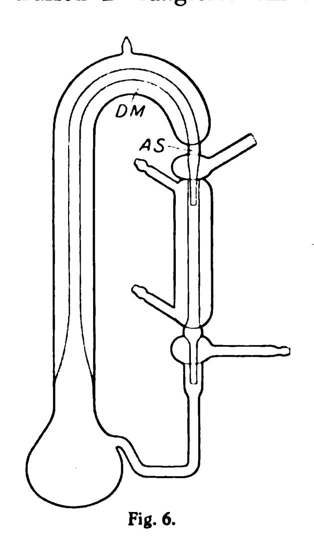


Fig. 6.

Die Versuchs-Quecksilberdampfstrahlpumpe L_2 (Fig. 6) war ähnlich den Langmuirschen Dampfstrahlkondensationspumpen konstruiert und mit reinstem Quecksilber gefüllt. Die Heizung des Quecksilbers der Pumpe geschah durch einen gut wärmeisolierten elektrischen Strahlungsofen** im Luftbad, in welchem dasselbe gut wärmeisoliert bis zu einigen Hundert Graden Celsius erhitzt werden konnte. Dadurch wurde ein langsames Erwärmen und Abkühlen des Quecksilberreservoirs der Glaspumpe gewährleistet. Dies war zur Sicherung der ungestörten Beobachtungsmöglichkeit der thermisch sehr stark beanspruchten Quecksilberdampfstrahlpumpe unbedingt notwendig. Außerdem diente zur Herabsetzung der thermischen Beanspruchung der Pumpe eine gute Wärmeisolation des Quecksilberdampfstromes, was durch einen gut evakuierten versilberten aufge-

* Alle Hähne waren mit sehr konsistentem Gummifett gedichtet.

** Der Strahlungsofen bestand aus einem würfelförmigen Eternitgehäuse, das oben bloß eine Bohrung für das Einsenken des Heizkolbens der Pumpe hatte. Die elektrischen Heizkörper waren vier in Serie geschaltete Heizdrahtspiralen von 1 cm Durchmesser, die im Ofen so angeordnet waren, daß der Heizkolben der Pumpe von allen Seiten gleichmäßig bestrahlt wurde. Die Spannung am Ofen betrug bis zu 86,5 Volt, die Stromstärke bis 4,15 Ampere. Die Anschlußklemmen waren zwecks Abkühlung der Kontakte als Rippenkühler ausgebildet.

schmolzenen Doppelmantel *DM* bzw. durch Asbestwicklung der kurzen Übergangsstrecke *AS* erreicht wurde. Zur Kühlung diente fließendes Hochquellenwasser von einer Temperatur von 12 bis 14° C, und zwar 5 bis 6 cm³/sec.

Fig. 7 zeigt denjenigen Pumpenteil, in welchem die Leuchterscheinungen des Quecksilberdampfstrahles zur Beobachtung gelangten, Fig. 8 die Lage des Düsenrohres (Treibdüse) und des Kühlrohres (Staudüse) darin. Fig. 7 ist eine Blitzlichtaufnahme in natürlicher Größe, links oben am kugeligen



Fig. 7. Versuchspumpenteil (natürliche Größe).
H Hochvakuumseite. *T* Treibdüse. *Te* Treibdüsenende. *W* Kühlwasser. *St* gekühlte Staudüse. *V* Vorvakuumseite.

Rohr ist der Hochvakuumansatz angeblasen, an einem unteren Kugelrohr, in das die Staudüse mündet der Vorvakuumansatz; oben sieht man gerade noch das kurze Stück der wärmeisolierenden Asbestwicklung des Zuleitungsrohres für den Quecksilberdampf zum Düsenrohr, unterhalb der Glaseinschnürung beginnt der zylindrische Teil der Treibdüse, 15 cm lang, das Düsenende ist hier ebenso wie bei den folgenden Lichtbildern der besseren Übersicht halber durch eine horizontale Linie gekennzeichnet.

Das Düsenrohr mündet in das als Staudüse ausgebildete Kühlrohr, das von einem Kühlwassermantel (rechts unten Zuflußrohr, oben Abflußrohr) umgeben ist. Die genaue Lage von Treibdüsenrohr, Staudüsenrohr und Ansaugöffnung geht aus Fig. 8 hervor. Das am oberen Kugelrohr angeblasene zylindrische Dampfzuleitungsrohr hat ein Lumen von 5 mm und eine Wandstärke von 0,5 mm, die eigentliche Zylindertreibdüse ein Lumen von 3 mm, eine Wandstärke von 0,3 mm und eine Länge von 15 mm, der Abstand von der Anblasestelle des Dampfzuleitungsrohres an das Kugelrohr bis zum Düsenende beträgt 35 mm, der Übergang vom engen zum weiten Lumen geschieht auf einer Länge von 5 mm. Das Staudüsenrohr, das bei der Verengung des Treibdüsenrohres beginnt, hat ein Lumen von 8 mm, eine Wandstärke von 0,5 mm und eine Länge von 130 mm. An seinem Anfang ist es so weit gegen das Treibdüsenrohr eingeschnürt, das die Weite des so gebildeten Ringspalts gegen die Hochvakuumseite 0,5 mm beträgt.

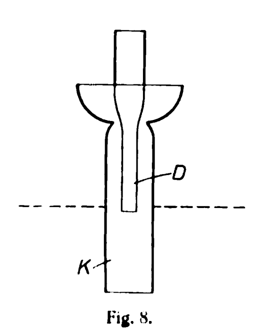


Fig. 8.

Die Versuchsbedingungen für die im folgenden durch photographische Aufnahmen festgehaltenen verschiedenen charakteristischen Erscheinungen leuchtenden Quecksilberdampfes sind oberhalb jeder Figur angegeben. Die Expositionsdauer für die Aufnahme mußte auf 12 Minuten hinaufgesetzt werden, um möglichst viele (auch die lichtschwachen Details festhalten zu können. Durch die Glaswände (bzw. Wasserkühlung) erfolgte eine Schwächung der ultravioletten und violetten Linien, so daß die grünen Quecksilberlinien zu stärkerer Wirkung auf die photographische Platte kommen konnten, wohingegen die spezifische Wirkung der violetten Strahlung auf die Platte wieder größer ist. Darum bedürfen besonders die Intensitätsvergleiche erläuternder Ergänzungen. Da bei diesen Versuchen für die Saugwirkung nur gelegentlich Werte aufgenommen wurden, konnten keine genauen Ziffern angegeben werden.

Vier typische Erscheinungen I, II, III und IV sind in den Lichtbildern Fig. 9, 10, 11 und 12 festgehalten. Die angegebenen Versuchsbedingungen sind die der photographischen Aufnahme zugrunde gelegenen, doch können — wie die Versuche ergeben haben — dieselben auch innerhalb gewisser Grenzen variiert werden, ohne das Charakteristische der Leuchterscheinungen wesentlich zu beeinflussen.

Erscheinung I tritt dann auf, wenn der innerhalb der oberen Glaskugel gelegene Teil der Treibdüse noch auf einer derartig niedrigen

Temperatur gehalten ist, daß der durch die Treibdüse strömende Quecksilberdampfstrom zum Teil dortselbst zur Kondensation gelangt. Das ist dann der Fall, wenn bei gleichem höheren Vorvakuumdruck die Ofenheizung entweder erst langsam auf höhere Temperaturen, oder von hohen Temperaturen rasch auf niedrigere gebracht wird. Das Vorvakuum kann zwischen mehr als 20 und 8 mm Hg liegen, die Ofenheizung bis etwa 280 Watt. Infolge der Kondensation von Quecksilberdampf innerhalb der ganzen Länge der Treibdüse (auch deren obere Verlängerung) tritt ein grünes Leuchten des restlichen Quecksilberdampfes in der ganzen Treibdüse* ein, das auf Reibungselektrizität zwischen Glasdüse *T* und Quecksilberkondenströpfchen als Ursache des vorhandenen elektrischen Feldes zurückgeführt werden müsse. Der Stromlinienverlauf für den restlichen noch aus der Treibdüse ausströmenden Quecksilberdampf entspricht seiner kleinen Geschwindigkeit gemäß dem theoretischen Stromlinienverlauf nach Fig. 2. Da der restliche Quecksilberdampfstrom beim Austritt aus der Treibdüse nach allen Seiten gleichmäßig dispergiert, wird das Kühlrohr in seinem Verlauf von dortselbst kondensierenden Quecksilberdampfresten getroffen, so daß der noch in der Mitte senkrecht abwärts strömende Quecksilberdampfstromrest durch das von den aus dem dispergierenden Quecksilberdampf entstehenden, an der Kühlwand sich reibenden Kondenströpfchen herrührende elektrische Feld zum Leuchten angeregt wird. Dies ergibt im Bilde einen schwach grün strahlenden Leuchtsreifen hinter der Düse in der Mitte des Kühlrohres**. Wenn auch dieser letzte kleine Rest von Quecksilberdampf kondensiert ist, dann kann durch die auf diese Weise entstehende Reibungselektrizität kein Dampf mehr zum Leuchten angeregt werden.

Ist die Treibdüse auf einer höheren Temperatur gehalten, das ist entweder nach längerem Zuwarten bei Erscheinung I, oder während längeren Betriebes der Pumpe, dann tritt Erscheinung II ein. Das Vorvakuum kann von mehr als 20 bis 8 mm Hg betragen, die Ofenheizung um 320 Watt. Das Charakteristische dieses Stadiums der Leuchterscheinungen ist, daß das Innere der Treibdüse zu leuchten aufgehört hat,

* Die dunkle Stelle im zweiten Drittel der leuchtenden Treibdüse mit den zwei hell leuchtenden Ringen ist nicht auf unregelmäßiges Leuchten der Düse zurückzuführen, sondern ist bloß geometrisch optischer Natur und rührt von der Einschnürung des äußeren Glaskörpers her.

** Auch die „herausgebrochene“ Stelle des leuchtenden Streifens ist bloß geometrisch optischer Natur und auf eine Unregelmäßigkeit in der Krümmung der Glasröhren nach der Richtung des photographischen Systems hin zurückzuführen.

Erscheinung I.
Ofenheizung 277 Watt,
Vorvakuum 8 mm Hg. Hg-Dampfstrahl hat noch keine Saugwirkung.



Fig. 9.

Kondensation von Hg-Dampf in der *T*-Düse — Leuchten von Hg-Dampf in der *T*-Düse infolge Reibungselektrizität zwischen Glasdüse *T* und Hg-Kondenströpfchen. Schwache Kondensation von Hg-Dampf an der gekühlten Staudüse — Schwacher Leuchtstreifen in der Achse der gekühlten Staudüse.

Erscheinung II.
Ofenheizung 320 Watt.
Vorvakuum 6 mm Hg.
Hg-Dampfstrahl hat gute Saugwirkung.



Fig. 10.

Keine Kondensation mehr in der *T*-Düse — Kein Leuchten von Hg-Dampfmehr in der *T*-Düse. 4 mm unterhalb des *T*-Düsenendes lebhafte Kondensation von Hg-Dampf an der gekühlten Staudüse — 4 mm unterhalb des *T*-Düsenendes helles Leuchten von Hg-Dampf (über 25 mm Länge) infolge Reibungselektrizität zwischen gekühlter Staudüse und Hg-Kondenströpfchen.

wohingegen einige Millimeter (4 mm) unterhalb des Treibdüsenendes („Dunkelraumes") ein kräftiges grünes Leuchten innerhalb der ganzen Weite des Staudüsenrohres, darunter eine bläuliche runde Leuchterscheinung und unterhalb dieser wieder ein schwaches grünes Leuchten wahrzunehmen ist. Infolge der hohen Temperatur der Treibdüse findet keine Kondensation von Quecksilberdampf mehr innerhalb der Treibdüse statt, somit auch kein Leuchten des übrigen Quecksilberdampfes innerhalb der Treibdüse auf Grund von Reibungselektrizität zwischen den Quecksilberkondenströpfchen und der Glasdüse *T*. Der Stromlinienverlauf für den gesamten aus der Treibdüse ausströmenden Quecksilberdampf entspricht seiner großen Geschwindigkeit gemäß dem theoretischen Stromlinienverlauf

nach Fig. 1. Knapp hinter der Treibdüse dispergieren nur ganz geringe Spuren von Quecksilberdampf, erst in einiger Entfernung vom Treibdüsen-

Erscheinung III.
Ofenheizung 359 Watt.
Vorvakuum 6 mm Hg. Hg-Dampfstrahl hat bessere Saugwirkung.

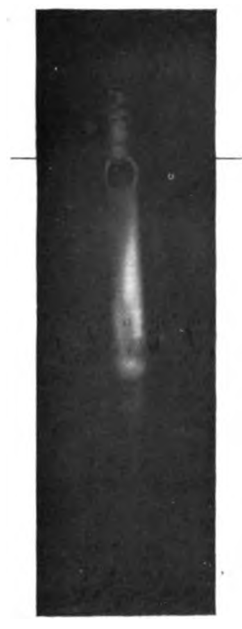


Fig. 11.

Zur Erscheinung II noch schwaches Leuchten des unteren Teiles der *T*-Düse (über 10 mm Länge) infolge Reibungselektrizität zwischen Glasdüse *T* und rasch strömendem Hg-Dampf und schwach nachleuchtende Glockenbildung hinter der *T*-Düse.

Erscheinung IV.
Ofenheizung 359 Watt, Vorvakuum 0,013 mm Hg. Hg-Dampfstrahl hat starke Saugwirkung.



Fig. 12.

Hinunterrücken der Hg-Dampfkondensation (über 25 mm Länge) um 24 mm — Hinunterrücken der infolge Reibungselektrizität zwischen gekühlter Staudüse und Hg-Kondenströpfchen hervorgerufenen Leuchterscheinung des Hg-Dampfes. Starkes Leuchten des unteren Teiles der *T*-Düse (über 10 mm Länge) infolge Reibungselektrizität zwischen Glasdüse *T* und rasch strömendem Hg-Dampf. Schwach nachleuchtende Glockenbildung hinter der *T*-Düse und schwacher Nachleuchtstreifen in der Achse der gekühlten Staudüse.

ende kondensieren bereits solche Quecksilberdampfmengen, daß die restliche noch beträchtliche Gesamtdampfmenge durch das von der erzeugten Reibungselektrizität zwischen entstandenen Kondenströpfchen und der Glasdüse *St* hervorgerufene elektrische Feld stark zum Leuchten angeregt wird. Der übrige Quecksilberdampf kondensiert gleich dahinter vollständig. Ausbreitung, Farbe und Intensität dieser Leuchterscheinung sind abhängig von der Dampfstrahlgeschwindigkeit, d. h. von

der Düsendimensionierung und der Düsenlage, der Temperatur und dem Vorvakuumdruck; die allgemeine Lage der Leuchterscheinung hinter der Treibdüse aber ist lokalisiert.

Fig. 11 zeigt eine Übergangserscheinung. Sie tritt nur beim Grenzvakuum für die beiden Erscheinungstypen II und IV ein, das ist beim angegebenen Pumpenmodell bei 6 mm Hg und entsprechend höherer Temperatur, das ist bei mindestens 350 Watt Ofenheizung. Das Bild der Erscheinung III ist so, daß außer einer Leuchterscheinung nach Type II noch ein schwaches grünes Leuchten des unteren Treibdüsenteiles (das ist das Treibdüsenende) eintritt, welches — da eine Kondensation von Quecksilberdampf in der Treibdüse bereits bei den Versuchsbedingungen der Erscheinung II nicht mehr eingetreten war — bloß von einer Reibungselektrizität zwischen der Glasdüse T und dem Quecksilberdampfstrahl herrühren kann. Die hinter dem Treibdüsenende in Erscheinung tretende grün leuchtende Glockenbildung ist eine Nachleuchterscheinung des Treibdüsenleuchtens, wie bei Erscheinung IV näher ausgeführt werden wird. Die infolge der Kondensation im Kühlrohr auftretende Leuchterscheinung des Quecksilberdampfes ist noch intensiver und ausgebreiteter als in Erscheinung II, doch ist die Lage der Leuchterscheinung im Kühlrohr fast die gleiche.

Ein gänzlich verändertes Leuchtbild zeigt die Leuchterscheinung IV. Sie wird bei gleichbleibender Temperatur aus der Erscheinung II durch Erhöhung des Vorvakuums erhalten; das dazu erforderliche Mindestvorvakuum beträgt beim angegebenen Pumpenmodell 5 mm: die photographische Aufnahme ist bei einem Vorvakuum von 0,013 mm Hg vorgenommen worden und ist in der Art dieser Erscheinung mehr eine quantitative Vorvakuumabhängigkeit vorhanden. Charakteristisch für diese Erscheinung ist das Hinunterrücken des ausgedehnten Quecksilberdampf-Kondensleuchtfleckes* (über eine Länge von 25 mm) um 24 mm Länge und die dem niedrigen Vorvakuum entsprechende bläuliche Farbe des Kondensleuchtens, und das kräftige grüne Leuchten in der Treibdüse. Wegen der in den Versuchsbedingungen begründeten hohen Strahlgeschwindigkeit des Quecksilberdampfes hat der aus der Düse austretende Dampfstrahl entsprechend dem Stromlinienverlauf nach Fig. 3 fast lauter Stromlinien parallel der gemeinsamen Rohrachse von Treib- und Staudüse. Diese Parallelität ist über einer Strecke von fast 30 mm erhalten.

* Unter „Kondensleuchten" soll im folgenden das Leuchten des Quecksilberdampfes verstanden werden, das durch Reibungselektrizität von Quecksilberdampf-Kondenströpfchen am Glase verursacht wird.



dem sogenannten „Dunkelraum“, der aber in diesem Falle der hohen Dampfstrahlgeschwindigkeit des Quecksilberdampfes einen schmalen bläulich leuchtenden Nachleuchtstreifen im zentralen Teile des Quecksilberdampfparallelstrahls aufweist, welcher von dem minimal $7{,}9 \cdot 10^{-5}$ Sek. dauernden Übergang der in der Treibdüse angeregten Quecksilberdampfatome in ihren Normalzustand herrührt. Die hier auftretende grün leuchtende Glockenbildung gehört zu dieser Nachleuchterscheinung und der Winkel, den die Tangente an diese „leuchtende Glockenkurve“ an der Mündung der Treibdüse ins Staudüsenrohr mit der Dampfstrahlachse bildet, ist hier entsprechend größerer Dampfstrahlgeschwindigkeit kleiner als in Erscheinung III. Hinter dem Nachleuchtstreifen beginnt bereits eine lebhafte Kondensation, welche die bläuliche langgezogene Kondensleuchterscheinung des restlichen Dampfes verursacht; auch noch weit außerhalb der gekühlten Staudüse findet Kondensation und schwaches bläuliches Kondensleuchten statt. Außer dieser Kondensleuchterscheinung wird durch das infolge der Reibungselektrisierung des rasch bewegten Quecksilberdampfstrahles an der Glasdüse T entstandene elektrische Feld das kräftige grüne Leuchten des Quecksilberdampfes im zylindrischen Teile der Treibdüse hervorgerufen, intensiver und ausgedehnter als bei Erscheinung III. Die geringere Intensität dieses Leuchtens gegenüber dem Kondensleuchten, die bei der photographischen Aufnahme resultiert, ist nicht reell, sondern kommt daher, daß das Licht, das aus dem Innern der Düse kommt, noch dicke Glasrohre (zusammen 1,3 mm) zu durchsetzen hat; auch wirken die grünen Strahlen des Treibdüsenleuchtens nicht so stark auf die photographische Platte, wie etwa die bläulichen des weiter unten abgebildeten Kondensleuchtfleckes. Ausbreitung, Farbe und Intensität dieser Leuchterscheinung sind auch hier von der Dampfstrahlgeschwindigkeit abhängig, so zwar, daß bei Verringerung der Dampfstrahlgeschwindigkeit bloß ein kleinerer Teil der Treibdüse, nämlich der dem Düsenende näher gelegene Teil, grün leuchtet, der axiale bläuliche Nachleuchtstreifen sich verkürzt und der bläuliche Kondensleuchtfleck demnach höher rückt.

Wird von Erscheinung IV ausgehend beim gleichen niedrigen Vorvakuum die Ofenheizung bis auf 286 Watt herabgesetzt, so erhält man eine schwach bläulich leuchtende Kondensleuchterscheinung, einen bläulichen axialen Nachleuchtstreifen hinter dem Treibdüsenende und das grüne Leuchten innerhalb des äußersten Randes der Treibdüse, von der Reibung zwischen Quecksilberdampf und Glasdüsenende herrührend; selbst nach Aufhören jeglichen Kondensleuchtens in der gekühlten Staudüse



leuchtet noch innerhalb des äußersten Treibdüsenendes der wenige rasch bewegte Quecksilberdampf grün auf.

Bei Dampfstrahlpumpentypen ähnlicher Bauart, jedoch mit ungünstigeren Düsenbemessungen und sonst gleichen Versuchsbedingungen können ähnliche Leuchterscheinungen wie I, II und IV nämlich, ähnliche Kondensleuchterscheinungen beobachtet werden; jedoch das Leuchten der Düse wie in III und IV infolge Reibung rasch bewegten Quecksilberdampfstrahls am Treibdüsenglas blieb aus, da bei jenen Konstruktionen die für die Erlangung der entsprechenden elektrischen Spannung notwendigen hohen Dampfstrahlgeschwindigkeiten in der Treibdüse nicht erreicht werden konnten.

Auch wenn durch ein Modell, bei welchem wenigstens die Kondensleuchterscheinungen in der Pumpe unter den dazu erforderlichen Bedingungen auftreten konnten, vor Inbetriebsetzung der Pumpe säuredampfhaltige Luft durchgeleitet wurde, blieb dieses Leuchten ganz aus.

Mit Ausnahme von Erscheinung I (was im Charakter dieser Erscheinung liegt) können Erscheinung II, III und IV fast augenblicklich durch momentane Änderung der Versuchsbedingungen ineinander übergeführt werden und es besteht fast gar keine Trägheit im Verharren in dem einen oder anderen Zustand: Die Leuchterscheinungen folgen fast augenblicklich den eingestellten Versuchsbedingungen.

Doch zeigt die Leuchterscheinung infolge Dampfreibungselektrizität innerhalb der Treibdüse nach längerer Betriebsdauer der Pumpe Ermüdungseffekte, nämlich ein Schwächerwerden dieses Leuchtens: wird aber z. B. durch Umschalten auf ein schlechteres Vorvakuum für eine Zeitlang auf Erscheinung II zurückgegangen oder durch zeitweiliges Abstellen der Pumpe dem Glase Gelegenheit zur Erholung* gegeben, so tritt die ursprüngliche Erscheinung wieder in gleicher Stärke wie früher auf.

Um ein unter den vorhandenen Versuchsbedingungen nicht kondensables Gas zum Vergleich heranzuziehen, wurden die bereits in Kapitel 2 angeführten Versuche mit reinem trockenen Bombenstickstoff unternommen und bei tadelloser elektrischer Isolation der Metallbombe stets reproduzierbare Aufladungen erhalten.

§ 4. Deutung der Versuchsresultate. Ermöglicht wurde die Unterscheidung der Ursachen der Leuchterscheinungen im Quecksilber-

* Nach der in Kapitel 2 gegebenen Erklärung durch Nachdiffusion der für die „Dampfreibungselektrisierung" erforderlichen Gas- bzw. Feuchtigkeitsschicht aus dem Glasinnern.



dampf infolge der Möglichkeit örtlicher Trennung reibungselektrischer Ladungen einerseits durch Reiben des Kondensquecksilbers an dem Glase der Treib- und Staudüse, andererseits durch Reiben des Quecksilberdampfes am Glase der Treibdüse, bzw. infolge der Nachleuchterscheinungen

a) durch Verwendung reinsten Füllquecksilbers der Pumpe, um vom Quecksilberdampfstrahl mitgerissene feste, schwer verdampfbare Partikelchen auszuschließen,

b) durch die Wahl eines weiten flachen Heizkolbens sowie eines langen, gebogenen, gut wärmeisolierenden Dampfleitungsrohres, um sowohl ein Verspritzen des Füllquecksilbers auszuschalten, als auch eine teilweise Kondensation im Dampfleitungsrohr und dadurch ein Verschleppen von Kondenströpfchen ins Düsensystem zu verhindern,

c) durch die Wahl einer Dampfstrahlpumpentype mit abwärts gerichteter Treibdüse, um ein Zurückfallen von Kondenströpfchen in die Treibdüse zu vermeiden,

d) durch die Konstruktion einer genügend langen Verlängerung des Staudüsenrohres hinter dem Vorvakuumansatz, um ein Absperren des Vorvakuums bei sehr rasch bewegtem Quecksilberdampfstrahl infolge hochsteigender Kondensabflußmenge zu vermeiden.

Eindeutig kann Erscheinung I, das diskontinuierliche grüne Aufleuchten der ganzen Treibdüse bei noch kalter Treibdüse, bloß von Reibungselektrizität zwischen abgleitenden Kondenströpfchen an den kalten Wänden der Treibdüse herrühren: Die Kondensation fast des gesamten Quecksilberdampfes innerhalb der Treibdüse kann auch durch die Niederschlagsbildung, die Zusammenballung und das Abgleiten des Quecksilbers darin deutlich beobachtet werden; nur geringe an der Mündung der Treibdüse dispergierende Quecksilberdampfmengen scheinen den axialen Leuchtstreifen in Erscheinung I zu verursachen. Das diskontinuierliche Leuchten innerhalb der Düse in Erscheinung I ist also eine typische Kondensleuchterscheinung im Gegensatz zum kontinuierlichen Leuchten der Treibdüse in Erscheinung III und IV.

Für den wesentlichen Unterschied der Ursache dieser beiden Leuchterscheinungen innerhalb der Treibdüse spricht deutlich Erscheinung II: Nämlich das vollständige Erlöschen des Leuchtens und dauernde Dunkelbleiben innerhalb der Treibdüse als Beweis der konstant hohen Temperatur in der Treibdüse. Man kann auch keine Kondensation in der Treibdüse mehr wahrnehmen, alles kondensiert erst in der gekühlten Staudüse, und zwar sichtbar erst in einiger Entfernung vom Treibdüsenende; die im Kühlrohr wahrzunehmende Leuchterscheinung beginnt erst

in einer Entfernung von 4 mm hinter dem Treibdüsenende: Eine deutliche Kondensleuchterscheinung. Da die hohe Temperatur der Treibdüse in den beiden folgenden Erscheinungen III und IV beibehalten bzw. noch erhöht wird, so kann auch bei diesen beiden Erscheinungen niemals eine Kondensation von Quecksilberdampf innerhalb der Treibdüse stattfinden, somit auch keine Kondensleuchterscheinung innerhalb der Treibdüse.

Dabei sieht man besonders bei den Übergangserscheinungen zwischen III und IV und bei Erscheinung IV selbst, entsprechend den sehr hohen Dampfstrahlgeschwindigkeiten, ein weiteres Abwärtsrücken der Kondensation und der damit zusammenhängenden Kondensleuchterscheinungen.

Da aber bei Erscheinung III und IV ein kontinuierliches intensives Leuchten innerhalb bestimmter Teile der Treibdüse auftritt, so muß dafür eine andere Ursache als Kondensation verantwortlich zu machen sein.

Da also Reibungselektrizität zwischen Quecksilberdampfkondenströpfchen und Glasdüse T ausgeschlossen ist, sind noch zwei Möglichkeiten zu diskutieren:

1. Eine Reibungselektrisierung zwischen Glas und durch den sehr rasch strömenden Quecksilberdampfstrahl etwa mitgerissenen festen oder flüssigen Partikeln. Solche feste Partikel könnten nur von Edelmetallverunreinigungen herrühren, was durch peinlichste Reinigung (Hochvakuumdestillation usw.) des Füllquecksilbers ausgeschlossen wurde; flüssige Teilchen könnten entweder aus dem Füllquecksilber verspritzte, mitgerissene Quecksilbertröpfchen oder erst im Dampfleitungsrohr kondensierte verschleppte Quecksilbertröpfchen oder in die Düse zurückgefallene Kondenströpfchen sein, was bei der Weite und Flachheit des Heizkolbens sowie bei der Länge, Krümmung und vor allem bei der versilberten Vakuumhülle des Dampfleitungsrohres als auch bei der nach abwärts gerichteten Treibdüse unmöglich gemacht wurde. Auch zeigen Versuche mit anderen ähnlichen Pumpenmodellen, die nur eine minder günstige Düsenbauart haben, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen überhaupt kein Leuchten innerhalb der Treibdüse.

2. Eine Reibungselektrisierung zwischen Glasdüse T und dem sehr rasch strömenden Quecksilberdampfstrahl. Bei der in den vorliegenden Beobachtungen hohen Dampfstrahlgeschwindigkeit muß angenommen werden, daß die Trennnng der Ladungen durch Reibung des Quecksilberdampfstrahles an dem Glase der Treibdüse ein elektrisches Feld von jener Intensität erzeugen kann, welche das Leuchten des Quecksilberdampfstrahles verursacht; daß diese neue Art von Reibungselektrizität zwischen Gas und festem Körper — abgesehen von den Versuchen Peruccas — bisher

nicht zur bewußten Beobachtung gelangen konnte, scheint nach den ausgeführten Untersuchungen darin gelegen zu sein, daß sehr hohe Relativgeschwindigkeiten zwischen Gas und fester Oberfläche notwendig sind, die bei gewöhnlichen Versuchsbedingungen mit Gasen nicht vorkommen und in Quecksilberdampfstrahlpumpen verhältnismäßig leicht zu realisieren sind. Daß bei anderen Versuchspumpenmodellen unter sonst gleichen Versuchsumständen bei anderer für die Strahlgeschwindigkeit ungünstigerer Düsendimensionierung kein Leuchten im Treibdüseninnern in Erscheinung tritt, spricht für die unbedingt nötige hohe Strahlgeschwindigkeit zur Erreichung der zum Leuchten des Quecksilberdampfes nötigen Spannung der Dampfreibungselektrizität.

Daß für Erzeugung von Reibungselektrizität zwischen Gas und fester Oberfläche (nennen wir diese neue Art der Elektrisierung „Strömungselektrisierung") ganz bedeutend hohe Trennungsgeschwindigkeiten nötig sind, scheint mit der im Kapitel 2 gegebenen Erklärung dieser neuen Art von Elektrisierung im Einklang zu stehen, daß nämlich die elektrische Doppelschicht an der Oberfläche fester Körper bereits vorhanden ist und wenigstens deren oberste elektrische Belegung in der auf allen nicht besonders im Hochvakuum vorbehandelten festen Oberflächen haftenden Gas- oder Wasserdampfhaut gelegen ist, und daß zu deren Abtrennung das Vorhandensein entsprechend großer, auf die äußerste Oberflächenschicht lokalisierter Beschleunigungen erforderlich ist. Bei der Wasserfallelektrizität, z. B. beim Auftreffen von Tropfen auf ein Hindernis, ist das plötzliche Abströmen der Luft zwischen Tropfen und Hindernis, beim Sprudeleffekt das plötzliche Entweichen der unter kapillarem Druck befindlichen Luft im Augenblicke des Platzens der Blasen an der Oberfläche derjenige Vorgang, welchem die Abtrennung kleinster Flüssigkeitspartikel aus der Oberfläche zugeschrieben werden muß, wohingegen bei zerfahrenden Flüssigkeitsstrahlen oder abreißenden Tropfen, wo also kein Anlaß für das Auftreten hoher Beschleunigungen vorhanden ist, die Trennung der äußersten Oberflächenschicht nicht erfolgen kann, also auch kein Auftreten von Reibungselektrisierung.

Auch die Ermüdungserscheinungen bei der „Strömungselektrisierung" sprechen für Reibungselektrisierung zwischen Dampf und fester Oberfläche und im besonderen für Abtrennung einer elektrisch geladenen langsam erschöpflichen Gas- oder Wasserdampfschicht im oben erwähnten Sinne.

Der im vorhergehenden Kapitel in Erscheinung IV auftretende schwache Leuchtstreifen kann nicht etwa wie in Erscheinung I von wenigem innerhalb jener Strecke zur Dispersion und Kondensation gelangenden



Quecksilberdampf herrühren, da so der übrige sehr dichte Dampfstrahl hell aufleuchten müßte; sondern er muß eine Nachleuchterscheinung des durch die „Strömungselektrisierung“ des Quecksilberdampfes in der Treibdüse zum Leuchten angeregten Quecksilberdampfes sein. Aus der mindestens 36 mm langen Nachleuchtstrecke folgt bei der Dampfstrahlgeschwindigkeit von 430 m/sec eine Abklingungsdauer von mindestens $7{,}9 \cdot 10^{-5}$ sec, in Übereinstimmung mit den Werten anderer Autoren* nach der Methode des Hinwegreißens leuchtenden Dampfes.

Was die Geschwindigkeit des Dampfstrahls betrifft, wurde diese nach der Machschen Theorie der Kopfwellen aus der nachleuchtenden Glockenbildung des aus der Treibdüse ausströmenden, in der photographischen Aufnahme festgehaltenen Quecksilberdampfstrahls errechnet. Diese für die Bestimmung von Strahlgeschwindigkeiten von strömendem Quecksilber dampf in Quecksilberdampfstrahlpumpen neue photographische Methode ergibt für den Dampfstrahl in Erscheinung III eine Geschwindigkeit von 303 m/sec, für den in Erscheinung IV eine von 430 m/sec, wobei als Schallgeschwindigkeit unter den vorhandenen Bedingungen im Quecksilberdampf (etwa 300° C) 200 m/sec genommen wurde.

Nachdem sich — wie aus den photographischen Aufnahmen des Zustandes III und IV hervorgeht — durch diese neue Methode auf sehr einfachem Wege Überschallgeschwindigkeiten von Quecksilberdampfstrahlen in Quecksilberdampftrahlpumpen bestimmen lassen, dürfte sich diese originelle Methode auch in diesem Meßzweig bald einbürgern.

Es ist nicht nur — wie Ackeret** vorausgesagt hat — die Glockenbildung beim Quecksilberdampfstrahl in der Quecksilberdampfstrahlpumpe gefunden, sondern auch eine im Dampfturbinengebiet beliebte Geschwindigkeitsmessung hierher übertragen worden.

§ 5. Schluß. Aus dem Vorangegangenen folgt, daß Leuchterscheinungen in Quecksilberdampfstrahlpumpen mit sehr hoher Strahlgeschwindigkeit eindeutig ergeben haben, daß es eine neue Art von Reibungselektrisierung gibt, nämlich die zwischen fester Oberfläche und rasch bewegtem Quecksilberdampfstrahl, die „Strömungselektrisierung“. Deuten bereits die Experimente Peruccas auf das gleiche Resultat, so liegen bei seinen Versuchen derartige Umstände vor, daß auch noch Kondensationseffekte mitspielen. Die von ihm erwähnten Beobachtungen an einer Volmerschen Dampfstrahlpumpe lassen keinerlei eindeutige Schlüsse zu.

* M. Asterblum, l. c.

** J. Ackeret, l. c.



Zur weiteren Untersuchung der neuen Reibungselektrisierung müßten Versuche angestellt werden, in welchen sowohl Treibdüsen- wie Staudüseninneres mit Sonden zur Messung der Spannungsverhältnisse in denselben ausgestattet sind, und außerdem noch mit verschieden ausgekleideten Düsenwandungen und verschiedenen Dämpfen, ferner solche Experimente mit verschieden entgasten festen Oberflächen im Hochvakuum und mit Quecksilberdampfstrahlen, dann mit verschiedenen Gasstrahlen, die unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen nicht kondensiert werden können.

Man müßte dann auch suchen den beim Zerstäuben von Flüssigkeiten im Gasstrahl reibungselektrischen Effekt analogen Effekt bei rascher Fortführung kleiner, ursprünglich ungeladener fester Partikelchen; ferner untersuchen, ob eine Reibungselektrisierung stattfindet zwischen festen Oberflächen „gleicher“ Substanz (molar oder mikroskopisch), aber verschiedenen Entgasungszustandes bzw. mit verschieden starken oberflächlichen Gas- bzw. Flüssigkeitshäutchen behaftet, bzw. zwischen „gleichen“ geriebenen Substanzen, von denen eine im molaren Zustand, die andere als mikroskopische Partikel vorhanden ist.

§ 6. Zusammenfassung. 1. Auf Grund von Leuchterscheinungen, die durch Reibungselektrizität in Quecksilberdampfstrahlpumpen aus Glas hervorgerufen werden, konnten zwei Arten von Reibungselektrisierung darin festgestellt werden: Durch Quecksilber-Kondenströpfchen am Glase und durch den Quecksilberdampfstrahl selbst am Glase.

2. Bei kleinen Dampfstrahlgeschwindigkeiten treten nur die sogenannten „Kondensleuchterscheinungen“ in Erscheinung.

3. Bei hohen Dampfstrahlgeschwindigkeiten treten außer den „Kondensleuchterscheinungen“ auch noch die durch Reibung des Quecksilberdampfstrahles am Glase („Strömungselektrisierung“) hervorgerufenen „Dampfreibungsleuchterscheinungen“ auf.

4. Es wird eine neue Methode zur Bestimmung von Überschallgeschwindigkeiten aus der Machschen Kopfwellentheorie in Quecksilberdampfstrahlpumpen angegeben. Die hier als Nachleuchterscheinung auftretende Glockenbildung hinter der Treibdüse läßt Überschallgeschwindigkeiten zwischen 303 und 430 m/sec (bei Schallgeschwindigkeit 200 m/sec) errechnen.

5. Aus Nachleuchterscheinungen dieser „Dampfreibungsleuchterscheinungen“ folgt eine Abklingungsdauer des Quecksilberdampfleuchtens von minimal $7{,}9 \,.\, 10^{-5}$ sec für 430 m/sec Dampfstrahlgeschwindigkeit.

6. Vergleichsvorversuche an Bomben mit trockenem Lindestickstoff ergaben beim plötzlichen Ausströmen des Gases aus der Metalldüse in

Luft stets reproduzierbare positive Aufladungen der hochisolierten Bombe auf mehrere Hundert Volt.

7. Sowohl bei rasch strömenden überhitzten Dämpfen (Quecksilberdampf) als auch Gasstrahlen (Lindestickstoff) kann die Existenz einer Reibungselektrisierung zwischen fester Oberfläche und Gas als sichergestellt betrachtet werden.

8. Es wird eine Hypothese über das Bestehen einer elektrischen Doppelschicht an festen Oberflächen aufgestellt, deren äußere elektrische Belegung wenigstens in der an festen Oberflächen haftenden Gas- bzw. Feuchtigkeitshaut gelegen ist, und die durch „Reibung“ von Gasen daran abtrennbar ist.

Wien, III. physikalisches Institut der Universität.

Die experimentelle Ermittlung der Beweglichkeit submikroskopischer Silberkugeln im Gase.

Von **O. Trauner** in Wien.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Oktober 1927.)

Nach der Evakuierungsmethode wurden Silberteilchen der Größe $1{,}16 \,.\, 10^{-5}$ bis $4{,}13 \,.\, 10^{-5}$ cm im Ehrenhaftschen Kondensator untersucht. Es ergab sich, daß für diese Teilchen das auch an anderen Substanzen wiederholt festgestellte Widerstandsgesetz gilt. Aus der Tatsache, daß die $A^2 \sigma$ durchweg normale Werte aufweisen, wird geschlossen, daß die gemessenen Probekörper kugelförmig sind und die Dichte des mo'aren Silbers haben. Die auftretenden elektrischen Ladungen unterschreiten zum größten Teile die Elektronenladung und erreichen mit $1{,}13 \,.\, 10^{-10}$ elst. Einh. ihren kleinsten Wert.

§ 1. Bei der Untersuchung von Einzelteilchen der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-6} cm konnten Ehrenhaft und seine Schüler elektrische Ladungen nachweisen, die den von der Elektronentheorie geforderten Minimalwert $4{,}77 \,.\, 10^{-10}$ elst. Einh. beträchtlich unterschreiten.

Naturgemäß wurden Einwände verschiedener Art geltend gemacht. Diese zerfallen hauptsächlich in zwei Gruppen. Während die eine die Möglichkeit in Frage stellt, die chemische Beschaffenheit des Versuchsmaterials mit Sicherheit zu bestimmen, glaubt die andere für die Ladungsunterschreitungen die Abweichung der Versuchskörper von der Kugelgestalt verantwortlich machen zu müssen. So äußert sich z. B. E. Regener* in seiner Arbeit „Über Ladungsbestimmung an Nebelteilchen“ folgendermaßen: „Es gelang mir nicht, die Ladungen als Multipla eines Elementarquantums... zu konstatieren. Ich erkläre mir diesen Mißerfolg durch den Umstand, daß neben der Zerstäubung des Elektrodenmaterials auch eine nicht zu vernachläßigende Bildung von Stickoxyden durch den Silberbogen auftritt“. Als kleinsten, nach dem Stokes-Cunnighamschen Fallgesetz gerechneten Ladungswert fand Regener $e = 1{,}4 \,.\, 10^{-10}$ elst. Einh.

Um die von Regener als Ursache der Unterschreitungen angegebenen Versuchsverhältnisse zu vermeiden, zerstäubte E. Weiss** Silber in reinem Stickstoff, in einer Atmosphäre also, in der jede Bildung von Stickoxyden ausgeschlossen ist. Als kleinst gemessene Ladung ergibt sich auch hier,

* E. Regener, Phys. ZS. **12**, 135, 1911.
** E. Weiss, Wien. Sitz. Ber. **120** [2a], 1021, 1911.

wenn man wieder zur Berechnung die Stokessche Formel heranzieht, der Wert $e = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. Dies trachtet Weiss durch Abweichungen der Partikel von der Kugelgestalt, die eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendung der Stokesschen Formel bildet, zu deuten. Er unterwarf zwar, um kugelförmige Körper zu erhalten, die Teilchen vor Einleitung in den Kondensator einem Umschmelzungsprozeß, erhoffte sich aber auch von dieser Behandlung wenig. Nach seiner Meinung könnte es nämlich bei einer kristallinischen Substanz ohne weiteres vorkommen, daß Teilchen, die durch Schmelzen Kugelgestalt angenommen haben, beim Wiedererstarren kristallisieren.

Zur Ermittlung des Widerstandsgesetzes, nach dem die Berechnung der Größen und Ladungen der Probekörper erfolgt, verlangt Ehrenhaft eine Methode, die von jedweder Annahme über die Konstitution der Elektrizität frei sein soll. Dieses Ziel kann man nach E. Meyer und W. Gerlach* dadurch erreichen, daß man jeden Pk bei einigen Gasdrucken beobachtet und auf den dabei sich ergebenden Zusammenhang zwischen Fall- bzw. Steiggeschwindigkeit einerseits, Druck bzw. mittlerer freien Weglänge der Gasmoleküle anderseits achtet; E. Meyer und W. Gerlach sind auch die ersten, denen die Messung eines und desselben Probekörpers bei verschiedenen Gasdrucken gelang. Dieses Verfahren, daß von I. Parankiewicz** zur Bestimmung des Widerstandsgesetzes am Selen, von Ehrenhaft und Konstantinowsky*** zur Dichtebestimmung von Selenteilchen angewendet wurde, ermöglichte auch später J. Mattauch****, die Gültigkeit des Stokes-Cunninghamschen Gesetzes für Ölteilchen der Größenordnung 10^{-5} cm nachzuweisen.

Den gleichen Erfolg hatte man bei der analogen Behandlung wässeriger Lösungen von Kalium- † und Bariumquecksilberjodid ††, Flüssigkeiten sehr hoher Dichte und neuerdings auch an Selen †††, das damit als erster fester Körper auf sein Widerstandsgesetz untersucht wurde. In gleicher Weise suchte man zu den Fallgesetzen von Quecksilber und Gold zu gelangen. J. Mattauch †††† glaubt, daß seine Quecksilberteilchen in zwei ge-

* E. Meyer und W. Gerlach, Elster und Geitel-Festschrift 1915.

** I. Parankiewicz, Phys. ZS. **19**, 280, 1918.

*** F. Ehrenhaft und D. K. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **63**, 773, 1920 (das eigentliche Resultat ergibt $A^2 \sigma$).

**** J. Mattauch, ZS. f. Phys. **82**, 439, 1925.

† F. Ehrenhaft und E. Wasser, ebenda **37**, 820, 1926.

†† M. Reiss, ebenda **39**, 623, 1926.

††† M. Trebitsch, ebenda S. 607.

†††† J. Mattauch, l. c.

trennte Gruppen zerfallen, in eine, die mit dem Widerstandsgesetz verträglich ist, und in eine zweite, bei der dies nicht der Fall ist. Nun ist aus vielen seiner Bemerkungen zu schließen, daß er ähnlich wie E. Weiss es mit Teilchenkomplexen zu tun gehabt hat und solche von Einzelteilchen nicht unterscheiden konnte. Übrigens muß, wie Mattauch selbst bemerkt, darauf hingewiesen werden, daß sein Beobachtungsmaterial (15 Pk) wegen seines zu geringen Umfanges zu keinerlei sicheren Schlußfolgerungen berechtigt. Auch die an verdampften Goldteilchen* angestellten Versuche führten zu keinem endgültigen Resultat.

Wie oben ausführlich erörtert wurde, sind es gerade Messungen an Silber, die zu den verschiedensten Vermutungen über die Existenz eines Fallgesetzes für Teilchen der Größenordnung 10^{-5} cm und die dabei auftretenden Ladungsunterschreitungen Veranlassung gaben. Deshalb scheint es von großer Wichtigkeit zu sein, auch Silber auf sein Widerstandsgesetz zu untersuchen und im Falle eines positiven Ergebnisses die bis jetzt vorgebrachten Deutungen auf ihre Richtigkeit zu überprüfen. Die normale chemische Beschaffenheit der Silberteilchen wurde durch neuere Versuche im mikromagnetischen Felde sichergestellt**.

§ 2. Die Versuche wurden nach der Evakuierungsmethode in einen Schliffkondensator ausgeführt, in den reinster Stickstoff, der eine Gasreinigung zu passieren hatte, geleitet werden konnte. Zur Erzeugung der Silberpartikel wurden zwei Methoden verwendet: die Verdampfungs- und die Zerstäubungsmethode. Im ersten Falle wird ein fein verteiltes, chemisch reines Silberpulver, das sich in einer Eprouvette aus Quarz befindet, mit einem Bunsenbrenner erhitzt; im zweiten Falle werden zur Herstellung der Teilchen zwei Silberelektroden von etwa 0,5 cm Durchmesser in einem galvanischen Lichtbogen bei 110 Volt Bogenspannung und variierender Stromstärke unter einer Glasglocke zerstäubt. Die erzeugten Teilchen sind in dem in der Glasglocke bzw. in der Eprouvette befindlichen Stickstoff fein suspendiert und gelangen nun mit diesen in den Kondensator. Schließt man die beiden Schliffe desselben ab, so kann die Bewegung der Silberteilchen, die als helle Punkte auf dunklem Felde erscheinen, leicht beobachtet werden.

§ 3. Die Rechenmethode deckt sich völlig mit dem von J. Mattauch*** sowie F. Ehrenhaft und E. Wasser**** entwickelten Verfahren. Im

* F. Ehrenhaft und E. Wasser, l. c.

** F. Ehrenhaft und E. Wasser, ZS. f. Phys. **40**, 42, 1926.

*** J. Mattauch, l. c.

**** F. Ehrenhaft und E. Wasser, l. c.

Tabelle 1.

Pk vom 25. XI.		Pk vom 31. X.a*		Pk vom 31. X.b	
Druck	Schwebespannung	Druck	Schwebespannung	Druck	Schwebespannung
750,4	0,7468	742,9	1,5402	742,3	1,1471
356,7	0,7425		1,9466	384,7	1,1315
227,7	0,7301	344,2	1.5255	156.5	2,2511
119,9	0.7433		2,0691	115,8	2,2416
106,9	0,7375	220,9	1,5468	83,7	2.2254
83.0	0,7476	147,9	1,5677	156,5	2.2665
66,8	0,7502			384.7	2.2570
750,4	0,7765			742,3	2,2778

Pk vom 10. XI.b		Pk vom 17. XI.a		Pk vom 17. XI.b	
Druck	Schwebespannung	Druck	Schwebespannung	Druck	Schwebespannung
748,8	0,7930	756,0	1,0169	752,1	3,9372
330.5	0,7848	349,6	1,0266	389.6	3,9033
173.6	0,7966	222,5	1,0376	302,4	3,9113
128,6	0,8077	149,2	1,0533	208,4	3,8990
104,3	0,8029	111,3	1,0611	140,3	3.9080
83,8	0,7948	79,9	1,0605	389,6	3,9212
748,8	0,8099			752,1	3,8990

Pk vom 26. XI.		Pk vom 29 XI.		Pk vom 1. XII.	
Druck	Schwebespannung	Druck	Schwebespannung	Druck	Schwebespannung
750,6	0.7062	749,1	0.5157	745.9	0,7122
347,1	0.7128	324,9	0,5742	353.4	0,7584
224,2	0,7197	154,3	0,5863	225,6	0,7536
152,6	0,7104	113,1	0,5840	153,2	0,7348
115,0	0,7441	88,8	0,5880	111,1	0.7127
91,9	0,7024	73,5	0,5871	88,2	0,7307
72,4	0.7101				
750,6	0,7001				

Pk vom 7. XII.					
Druck	Schwebespannung	Druck	Schwebespannung	Druck	Schwebespannung
755,0	3,0814	254,4	3,0558	140,4	3 0471
382,0	3,0667	180,3	3,0482	110,1	3,0748

* Das Teilchen lädt sich von selbst hintereinander um.

wesentlichen handelt es sich dabei um die Ermittlung der Abhängigkeit der Beweglichkeit B von $\frac{l}{a}$ (l = mittlere freie Weglänge, a = Radius). Auf Grund der Beziehung:

$$u = \frac{v_f + v_s}{E} = eB = \frac{e}{6\pi\mu a} f\left(\frac{l}{a}\right) \tag{1}$$

können, wie in den eben erwähnten Arbeiten ausführlich auseinandergesetzt wird, alle die Beweglichkeit bestimmenden Konstanten rein experimentell bestimmt werden.

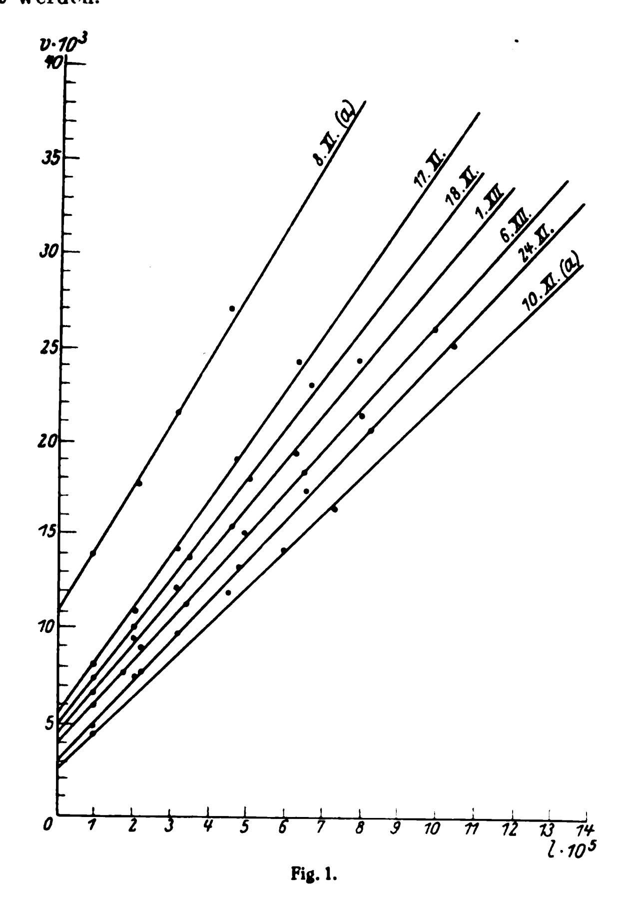


Fig. 1.

Wir legen den Berechnungen zwei Voraussetzungen zugrunde. Es sollen erstens die beobachteten Teilchen von kugelförmiger Gestalt sein, also

$$mg = \frac{4}{3} a^3 \pi \sigma g \tag{2}$$

gesetzt werden dürfen, und zweitens während der Messung in ihrer Masse konstant bleiben. Letzteres ist sicher dann der Fall, wenn die Schwebespannungen E^* (das sind diejenigen Spannungen, die dem Gewicht der Teilchen das Gleichgewicht halten) bei den verschiedenen Drucken übereinstimmen.

Wie Tabelle 1 zeigt, trifft dies sehr gut zu. Was die Voraussetzung der Kugelgestalt betrifft, so findet sie ihre Berechtigung in der Existenz

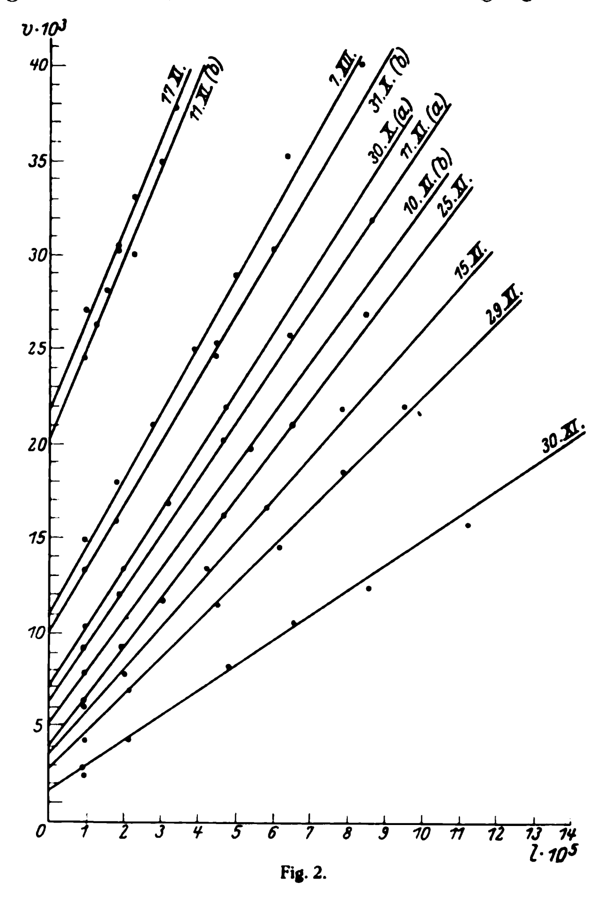


Fig. 2.

des Widerstandsgesetzes (siehe unten), da dieses ja nur für kugelförmige Teilchen gelten kann.

Daß die Dichte aller Probekörper nicht wesentlich variiert, zeigen Fig. 1 und 2 †.

† Die Kurven mußten in zwei Figuren angebracht werden, da sie in einer einzigen wegen engen Aneinanderliegens nicht untergebracht werden konnten.

In diesen wird v als Funktion von l, der mittleren freien Weglänge der Gasmolekeln, veranschaulicht. Da

$$v = mgB = \frac{4}{3} a^3 \pi \sigma g \frac{1}{6 \pi \mu a} f\left(\frac{l}{a}\right), \tag{3}$$

so müßten im Falle einer von Teilchen zu Teilchen stark variierenden Dichte Schnitte der Geraden vorkommen. Aus den Figuren ist aber klar zu ersehen, daß wir es hier mit einer einparametrigen Kurvenschar zu tun haben, deren Parameter a ist.

Bei etwaigem raschen Pumpen sind kleine Strömungen schwer vermeidlich. Das ist der Grund, weshalb die gemessenen Fall- bzw. Steiggeschwindigkeiten häufig als gefälscht anzusehen sind. Darauf deutet auch der Umstand hin, daß manche Punkte in Fig 1 und 2 von den zugehörigen Geraden weit abstehen, während sie im u-l-Diagramm der Fig. 3 (in $u = \frac{v_f + v_s}{E}$ wird ja durch Summenbildung der Einfluß der Strömung eliminiert) durchaus gut liegen. Da die Punkte im u-l-Diagramm annähernd auf Geraden liegen, machen wir u für den Ansatz:

$$u = \alpha + \beta l. \tag{4}$$

Dementsprechend müssen wir auch B als lineare Funktion von $\frac{l}{a}$ annehmen und (1) die Gestalt geben:

$$u = eB = \frac{e}{6 \pi \mu a} f\left(\frac{l}{a}\right) = \frac{e}{6 \pi \mu a}\left(1 + A \frac{l}{a}\right) = \frac{e}{6 \pi \mu a} + \frac{e}{6 \pi \mu a^2} A l \tag{5}$$

Da nun weiter:

$$e = \frac{m g}{E^*} = \frac{4}{3} \frac{a^3 \pi \sigma g}{E^*}, \tag{6}$$

so ergibt sich aus (5)

$$u = \frac{2}{9} \frac{\sigma g}{\mu} \frac{a^2}{E^*} + \frac{2}{9} \frac{\sigma g}{\mu E^*} a A l. \tag{7}$$

Ein Vergleich von (4) und (7) ergibt:

$$\alpha = \frac{2}{9} \frac{\sigma g}{\mu E^*} a^2 \quad \text{und} \quad \beta = \frac{2}{9} \frac{\sigma g}{\mu E^*} a A. \tag{8}$$

Aus den zusammengehörigen u-l-Werten wurden für jeden Pk nach der Gaußschen Methode α und β bestimmt, und daraus nach (8) unter Voraussetzung der Dichte σ des kompakten Materials a und A berechnet. Diese individuellen Konstanten sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.

Pk	$v_f \cdot 10^3$	$u \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^3$	β	$a_i \cdot 10^5$ cm	A_i	$e \cdot 10^{-10}$ elst.Einh	e/A_i	Atm. Druck	n
30. XI.	2,80	5,75	3.26	226,68	1,16	0,81	1,25	1,556	747,5	6
10. XI. a	4,37	10,30	5,95	481,07	1,40	1,13	2,76	2,442	749,2	5
29. XI.	4,31	8,36	4,71	341,82	1,44	1,04	2,24	2,151	749,1	6
24. XI.	4,80	10,25	5,94	444.05	1,49	1,11	2,93	2,644	751,4	7
15. XI.	5,83	9,99	6,04	397,53	1,65	1,08	3,30	3,042	757,8	6
25. XI.	6,43	8,61	4.97	373,16	1,69	1,26	2,78	2,194	750,4	8
6. XII.	5,88	7,88	4,85	279.20	1,73	0.99	2,78	2,793	750,5	8
26. XI	8,32	9,53	5,62	417,18	1,75	1,30	3,26	2,509	750,6	8
1. XII.	6,46	9.07	5,57	348,33	1,77	1,10	3,27	2.953	745,9	6
10. XI. b	7,85	9,89	5,89	357,03	1,90	1,15	3,71	3,221	748,8	7
18. XI.	7,43	7,50	4,86	272,52	1,91	1,07	3,08	2,873	746,0	6
17. XI. a	8,07	7,93	4,72	296,01	1,94	1,21	3,04	2,495	756,0	6
11. XI. a	9,19	13,39	8.49	460,01	2,12	1,15	5,98	5,198	750,6	6
2. XI.	9,17	6,81	4,64	205,75	2,20	0,97	3,38	3,468	752,5	7
31. X. a	10,33	6,71	4,84	191,25	2,39	0,95	3,84	3,998	742,9	4
„	10,33	5,01	3,61	146,33	2,36	0,95	2,82	3,035	742,9	4
31. X. b	13,71	5.97	4,16	161,75	2,68	1,02	3,70	3,627	742,3	8
7. XII.	14,98	4,86	3,62	121,74	2.92	0,98	3,49	3,568	755,0	6
8. XI.	13,93	11.68	8,99	261,57	2,93	0,85	8,73	10,274	743,8	4
11. XI. b	24,61	8.04	6,17	176,49	3,86	1,10	7,89	7,177	750,0	9
17. XI. b	27,18	6,90	5,69	121,20	4,13	0,88	7,78	8,846	752,1	7

Tabelle 3.

Pk	a_1	a	$\pm \Delta$	Δ in %	$e \cdot 10^{-10}$	α
30. XI.	1,165	1,124	— 0,041	— 3,41	1,13	3,033
10. XI. a	1,400	1,407	+ 0,007	+ 0,50	2,80	6,005
29. XI.	1,440	1,481	+ 0,041	+ 2,93	2,44	4,982
24. XI.	1,494	1,525	+ 0,031	+ 2,06	3,13	6,188
15. XI.	1,651	1,661	+ 0,010	+ 0 58	3,37	6,127
25. XI.	1,589	1,780	+ 0,091	+ 5,35	3,25	5,518
6. XII.	1,731	1,762	+ 0,031	+ 1,82	2,93	5,022
26. XI.	1,755	1,840	+ 0,085	+ 4,72	3,77	6,175
1. XII.	1,773	1,813	+ 0,040	+ 2,22	3,50	5,827
10. XI. b	1,900	2,040	+ 0,140	+ 7,36	4,58	6,779
18. XI.	1,913	1,925	+ 0,012	+ 0,63	3,14	4,923
17. XI. a	1,945	2,072	+ 0,027	+ 6,68	3,68	5,356
11. XI. a	2,124	2,215	+ 0,091	+ 4,33	6,78	9,232
2. XI.	2,200	2,215	+ 0,015	+ 0,68	3,43	4,674
31. X. a	2,360	2.320	— 0,040	— 1,67	2,68	3,487
„ a	2,322	2,358	— 0,034	— 1,42	3,66	4,681
31. X. b	2,684	2,749	+ 0.065	+ 2,41	3,97	4,362
7. XII.	2.918	2,920	+ 0,002	+ 0,07	3.50	3,579
8. XI. a	2,939	2,883	— 0.056	— 1,93	8,27	8,651
11. XI. b	3,860	3,935	+ 0,075	+ 1,92	8,35	6,401
17. XI. b	4,135	4,083	— 0,052	— 1,26	7,53	5,544

Die A liegen durchweg innerhalb der von der Theorie vorgeschriebenen Grenzen, die bekanntlich 0,7 und 1,5 betragen. Dies ist als erster Hinweis für die Existenz eines allen Pk gemeinsamen Fallgesetzes aufzufassen. Bildet man nun mit den gefundenen Näherungswerten α und a zur Ver-

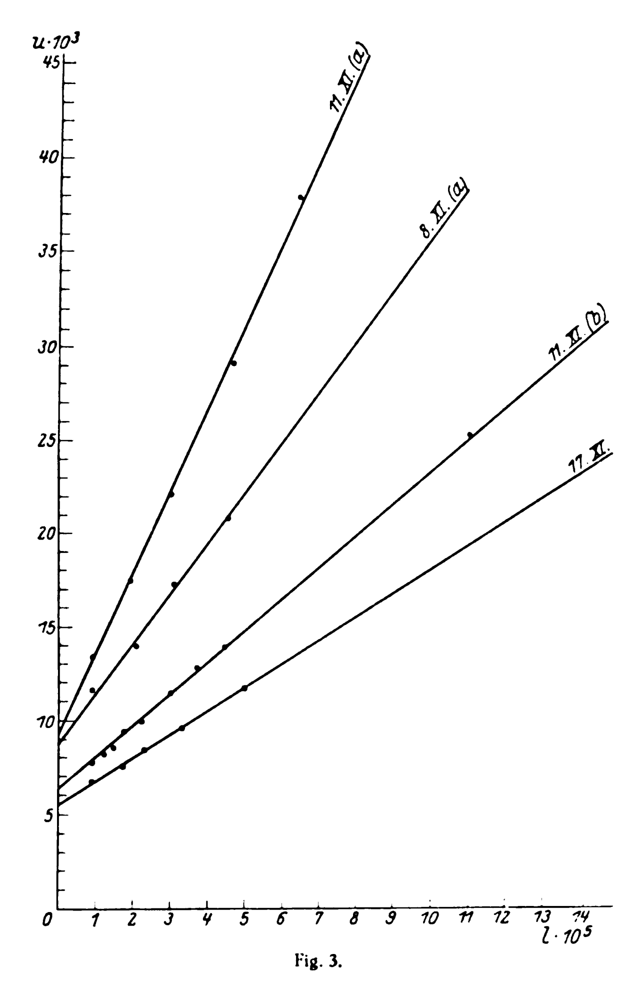


Fig. 3.

anschaulichung von $f\left(\frac{l}{a}\right)$ die Quotienten $\frac{u}{\alpha}$ und $\frac{l}{a}$, so gelangt man, wenn man dieselben im Diagramm aufträgt, zum Bilde der Fig. 4.

Daß die Punkte sich gut um die eingezeichnete Kurve gruppieren, kommt neben der geringen Schwankung der A-Werte als stärkster Beweis für das Vorhandensein des Widerstandsgesetzes in Betracht. Man könnte

nun die Funktion $f\left(\frac{l}{a}\right)$ an die exponentielle Formel von Knudsen und Weber* angleichen. Die exakte Durchführung dieses Ausgleiches erfordert aber einen sehr großen Rechenaufwand, wie in einer jüngst erschienenen Arbeit von E. Wasser** gezeigt wird. Bestimmt man aber näherungsweise unter der Voraussetzung, daß den $\frac{l}{a}$-Werten gleiche Genauigkeit zukommt, die Konstanten A, D und c, so erhält man:

$$A = 1{,}07,$$
$$c = 4{,}04,$$
$$D = 0{,}12.$$

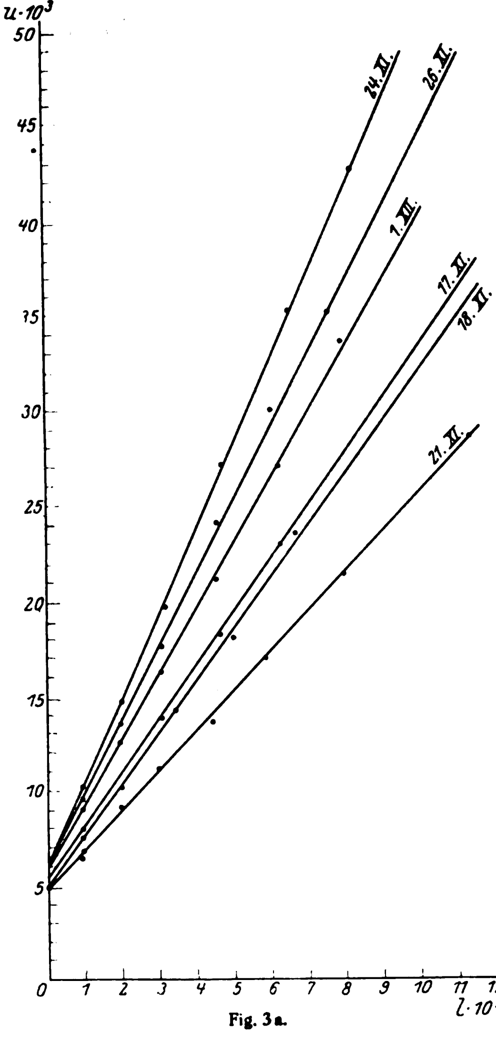


Fig. 3a.

Rechnet man mit diesen Größen nach der Newtonschen Näherungsmethode Radien, Ladungen und Ordinatenabschnitte, so gelangt man zu den in Tabelle 3 angegebenen Werten.

Man sieht, daß die Fallgeschwindigkeiten genau mit den Radien anwachsen, was nach (3) auch der Fall sein muß. Umstellungen wie in Tabelle 2 kommen mit einer einzigen Ausnahme vom Pk 26. XI. nicht mehr vor.

Bildet man wieder $\frac{l}{a}$ und $\frac{u}{\alpha}$ und trägt sie wie vorhin auf, so ergibt sich Fig. 5. Die Punkte liegen besser als die der Fig. 4, weisen jedoch

* $B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + \frac{l}{a}\left(A + D e^{-c\cdot\frac{a}{l}}\right)\right]$.

** E. Wasser, ZS. f. Phys. 45, 561, 1927.

diesen gegenüber keine wesentliche Lagenänderung auf. Hier ist noch zu bemerken, daß einige Pk zu kleine A-Werte ergaben und nicht zum Ausgleich benutzt wurden. Die Begründung dieses Umstandes bildet einen wesentlichen Teil des nächsten Kapitels.

§ 4. Wir wollen nun einige wichtige Beobachtungen mitteilen, wie wir sie an den in kolloidalem Zustand befindlichen Teilchen machen konnten.

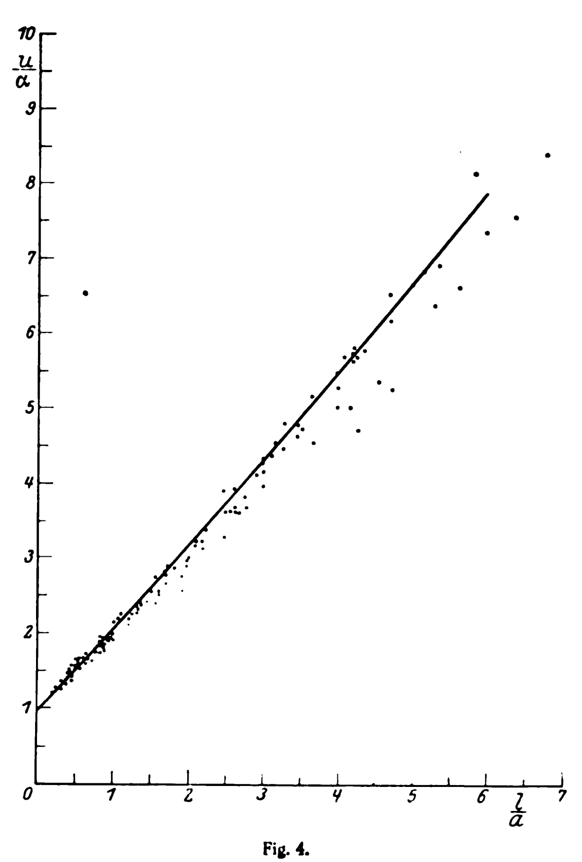


Fig. 4.

Zunächst zeigt es sich, daß die durch Zerstäuben bei geringer Stromstärke erzeugten Partikel von derselben Art sind wie die durch Verdampfen entstandenen. Dies äußert sich darin, daß in beiden Fällen viele der Teilchen, die anscheinend groß sind und starke Intensität des abgebeugten Lichtes zeigen, nur überaus kleine Fallgeschwindigkeit bei unmerklicher Brownscher Bewegung aufweisen. Dabei sind die A beider

Partikelsorten viel zu klein und gehören einem Intervall an, dessen Grenzen viel tiefer liegen als die des regulären.

Erzeugt man nun die Partikel durch Zerstäuben bei großer Stromstärke (2,5 bis 3 Amp.), so zeigen sie ein ganz anderes Verhalten. Sie gelangen durchweg in geringer Anzahl in den Kondensator, während die bei kleiner Stromstärke zerstäubten immer scharenweise auftreten. Auch weisen sie nicht, wie dies bei letzteren der Fall ist, Lichtintensitäten auf, die mit Fallgeschwindigkeiten und Brownscher Bewegung nicht im Einklang stehen; vielmehr entspricht stets großer Intensität des abgebeugten

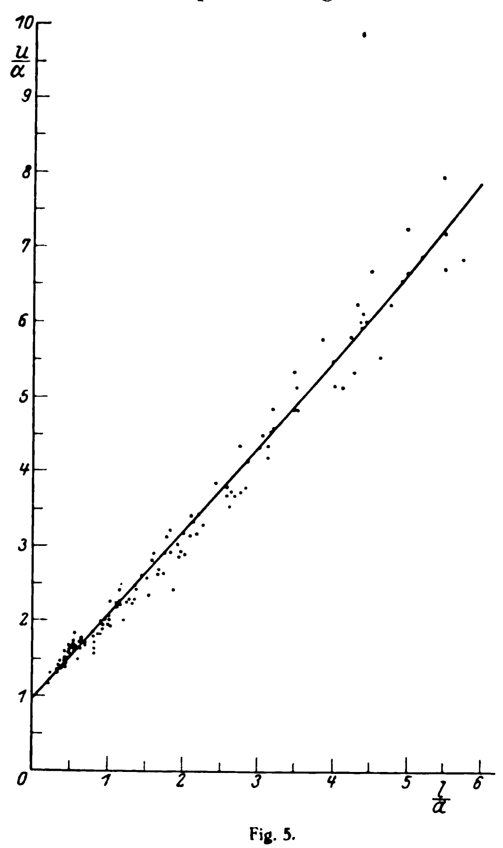


Fig. 5.

Lichtes große Fallgeschwindigkeit bei schwacher Brownscher Bewegung und umgekehrt. Auch die A-Werte dieser Teilchen liegen innerhalb der von der Theorie geforderten Grenzen.

Der geschilderte Unterschied in den Eigenschaften der beiden Teilchenarten führt zu folgendem Schluß: Die Versuchskörper erster Art bestehen,

im Gegensatz zu denen der zweiten, nicht aus einzelnen Kugeln, sondern aus Komplexen solcher. Die Struktur der Probekörper hängt offenbar von deren Erzeugungsart in der Weise ab, daß Verdampfung und Zerstäubung bei schwacher Stromstärke im allgemeinen Koagula liefert; Einzelkugeln treten nur bei Zerstäuben mit der oben angegebenen größeren Stromstärke auf. Daß die A dieser Teilchen immer normal ausfallen, stützt die hier auseinandergesetzte Auffassung besonders und war der eigentliche Grund dafür, sie allein zur Ermittlung des Widerstandsgesetzes heranzuziehen.

Es muß erwähnt werden, daß die von uns gemachten Erfahrungen mit denen anderer Autoren gut übereinstimmen.

Auf das Auftreten von Koagula macht als Erster Ehrenhaft* aufmerksam; er hat an mehreren Substanzen Teilchenkomplexe beobachtet, die er, da sie durch große Lichtstärke und abnormales Verhalten im elektrischen Felde gekennzeichnet sind, leicht von Einzelteilchen unterscheiden konnte.

Andere Beobachter, z. B. E. Weiss**, wissen zwar, daß Gruppen von Teilchen vorkommen, können sie aber vom einzelnen wegen technischer Unvollkommenheit der Apparatur nur schwer oder überhaupt nicht auseinanderhalten.

Eine auffallende Analogie mit unseren Ergebnissen zeigen die Resultate, die Mattauch*** am Quecksilber gewonnen hat. Dabei traten nämlich, je nachdem die Verdampfung bei tiefer bzw. hoher Temperatur erfolgte, Teilchen mit starker Lichtintensität und geringer Brownschen Bewegung, bzw. geringer Lichtintensität und starker Brownscher Bewegung in den Kondensator ein. Dieser Umstand, der offenbar unseren Beobachtungen völlig entspricht, legt die Annahme nahe, daß allein die Verdampfungs- oder Zerstäubungstemperatur die Teilchenstruktur bestimmt.

§ 5. Der Gültigkeitsnachweis des Widerstandsgesetzes hat, wie aus der Einleitung hervorgeht, vor allem den Zweck, direkte Ladungsbestimmungen submikroskopischer Teilchen zu ermöglichen. Sind nämlich die Konstanten der Beweglichkeitsformel bestimmt, so lassen sich leicht, wie oben angeführt wurde, die Radien bestimmen und aus diesen und den Schwebespannungen die Ladungen.

Tabelle 3 enthält die Ladungswerte und zeigt, daß diese ziemlich dicht das Intervall 1,3 bis $8,3 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. erfüllen, ein Resultat,

* F. Ehrenhaft, vgl. z. B. Phys. ZS. **11**, 950, 1910.

** E. Weiss, l. c.

*** J. Mattauch, l. c.

welches auf keinen Fall die Existenz einer Elementarladung in der Nähe von 4,8 . 10^{-10} wahrscheinlich macht. Auf Grund unserer Ergebnisse würde man wohl schwerlich auf den Gedanken kommen, eine Einheitsladung

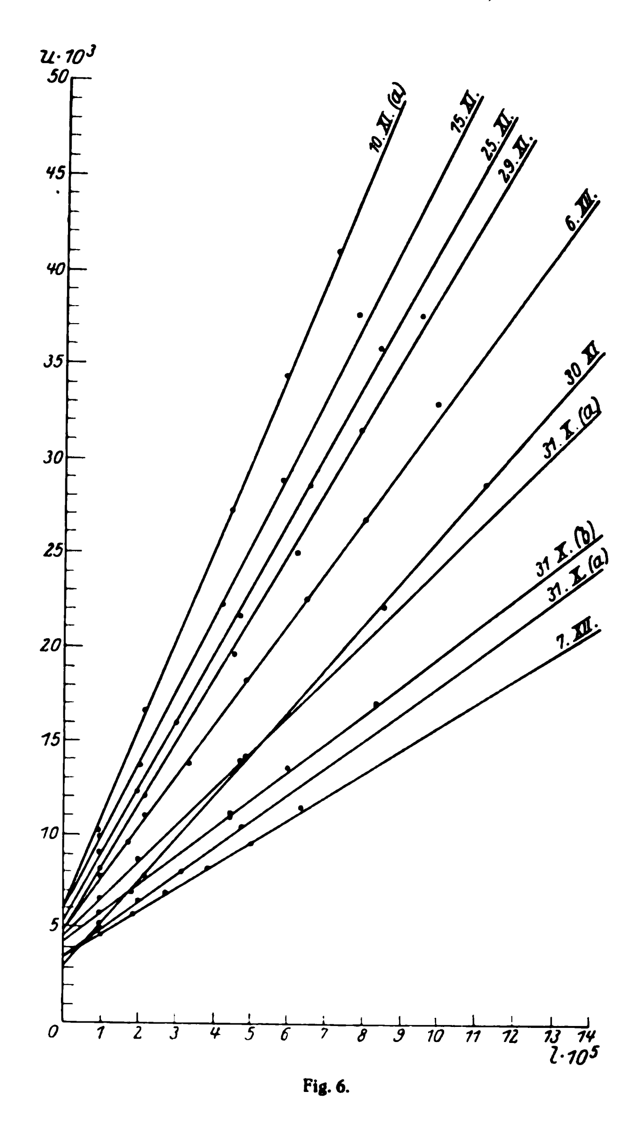


Fig. 6.

überhaupt anzunehmen; täte man dies aber anderer Erfahrungen wegen dennoch, so müßte man sie jedenfalls kleiner oder höchstens gleich 1,3 . 10^{-10} elst. Einh. ansetzen.

Es zeigt sich, daß die Ladungen Hand in Hand mit den zugehörigen Radien wachsen, eine Tatsache, auf die erst neuerdings von Trebitsch* in seiner Arbeit über das Widerstandsgesetz am Selen hingewiesen wird. Die bekannte Behauptung Ehrenhafts, es wären, genau wie in der makroskopischen auch in der mikroskopischen Welt, die kleinsten Ladungen an kleinsten Körpern aufzutreffen, wird also auch hier bestätigt.

Besonders fundiert wird unser Standpunkt durch das Verhalten des Pk vom 31. X. a. An diesem treten beim Atmosphären- und ersten Unterdruck die beiden Ladungen $3{,}6 \cdot 10^{-10}$ und $2{,}6 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. auf, Werte also, die sich um $1 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. unterscheiden. Die Ladungen folgen einigemal abwechselnd hintereinander und geben sich durch zwei abgegrenzte Gruppen von Steiggeschwindigkeiten kund. Dieser Umstand kann keineswegs durch Massenschwankungen** oder den Einfluß der Brownschen Bewegung erklärt werden, da sich so etwas sofort durch simultane Schwankungen der Steig- und Fallzeiten und Schwebespannungen bemerkbar machen müßte. Es ist also der Ladungssprung $1 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh., der offenbar der am Pk vom 30. XI. direkt gemessenen Ladung entspricht, als reell anzusehen.

An dieser Stelle können auch die unter den u-l-Kurven vorkommenden Schnitte, wie sie z. B. durch Fig. 6 veranschaulicht werden, leicht gedeutet werden. Da nämlich die Pk Träger weit differierender Ladungen sind, muß die Kurvenschar $u = eB$ notwendig zweiparametrig (a, e) sein und als solche oft auch im ersten Quadranten Schnitte liefern.

Die Ladung der Pk erhält man aus der Beziehung:

$$e = \frac{mg}{E^*} = 6\pi\mu a\alpha, \tag{9}$$

indem man für α und a die experimentell ermittelten bzw. aus experimentellen Daten bestimmten Größen einsetzt. Es ist von großer Wichtigkeit, über die Dichte des untersuchten Materials Aussage machen zu können. Die Konstanten α und β liefern nun nicht σ direkt, sondern wie die Bildung

$$\frac{\beta^2}{\alpha} = \frac{2}{g}\frac{\mu E^*}{g} A^2 \sigma$$

zeigt, das Produkt der Dichte in das Quadrat von A. Man kann also nach Willkür σ annehmen und A berechnen oder unter Voraussetzung von A, σ bestimmen.

---

* H. Trebitsch, l. c.

** Siehe Tabelle 1, Pk vom 31. X. a.

Auf letzterem Wege gelangt Bär* bei Platinteilchen, für deren A er normale Werte einsetzt, zur phantastischen Dichte 0,21. Würde er mit normaler Dichte gerechnet haben, dann wäre er entsprechend zu kleinen A-Werten gelangt. Nun zeigen unsere Betrachtungen über Koagula, daß diese durchweg kleine A liefern; es ist mithin sehr wahrscheinlich, daß die Bärschen Teilchen aus Komplexen bestanden haben. Jedenfalls ist eine solche Annahme unvergleichlich mehr naheliegend als die einer Dichte 0,2, auch dann noch, wenn man oft so zu Elektronen gelangt.

Das unter Voraussetzung der normalen Dichte des Silbers 10,5 experimentell ermittelte Widerstandsgesetz liefert durch Ausgleich für die Konstante A den Wert 1,07, der mit dem A-Wert für Öl 0,898, Selen 1,034, Kaliumquecksilberjodid 0,943, Bariumquecksilberjodid 0,879 gut übereinstimmt. Eventuelle Abweichungen von Kugelgestalt und normaler Dichte können höchstens innerhalb der Grenzen liegen, die den Schwankungen der $A^2\sigma$ entsprechen. Die Ladungswerte, die sich aus dem einheitlichen Widerstandsgesetz ergeben, variieren stark und reichen bis $e = 1,13 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. So weisen z. B. Pk vom 10. XI. a eine Ladung $e = 2,8$, Pk vom 31. X. a eine Ladung $e = 2,68$, Pk vom 29. XI. eine Ladung $e = 2,44$, Pk vom 30. XI. eine Ladung $e = 1,13 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. auf. Diese großen Unterschreitungen können keinesfalls auf Abweichungen von Kugelgestalt und regulärer Dichte zurückgeführt werden.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität, im Februar 1927.

* R. Bär, Ann. d. Phys. **67**, 193, 1922.

Über die elektrische Leitfähigkeit des Palladiums im Hochvakuum und in verschiedenen Gasen.

Von **Antanas Puodžiukynas** in Wien.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Oktober 1927.)

Es wurde der elektrische Widerstand des Palladiums im Hochvakuum und nach der Beladung mit Wasserstoff bzw. Stickstoff untersucht. Ohne Glühen gab der nicht entgaste Palladiumdraht im Hochvakuum sehr viel Gas ab und nahm nachher bei der Beladung mit Wasserstoff weit mehr als 900 Volumina Gas auf. Der unaktive gleichwohl entgaste Draht nahm keinen Stickstoff auf, aber nach geeigneter Aktivierung betrug die aufgenommene Stickstoffmenge etwa 280 Volumina. Der elektrische Widerstand nahm nach der Beladung mit Wasserstoff bzw. Stickstoff zu und nach der Entgasung wieder ab. Dies wurde experimentell eindeutig festgestellt. Es ist anzunehmen, daß alle in Metallen gelösten Gasatome den elektrischen Widerstand erhöhen dürften.

1. Einleitung.

Schon Knott* und Krackau** haben experimentell nachgewiesen, daß der elektrische Widerstand des Palladiums durch Beladung mit Wasserstoff erhöht wird. F. Fischer*** fand, daß diese Widerstandszunahme 1,69 des Anfangswertes beträgt und zwischen 30 und 925 absorbierten Gasvolumina proportional der aufgenommenen Gasmenge ist. Dabei hat Übersättigung des Metalles nach Fischer keine Widerstandsänderungen hervorgerufen. G. Wolf**** bestreitet in seiner Arbeit die Linearität der Widerstandskurve, B. Beckman† dagegen bestätigt die Fischerschen Resultate wieder. Fast alle Palladium-Wasserstoff-Untersuchungen ergeben nach Gasabsorption Widerstandserhöhung vom 1,6- bis 1,8fachen des Anfangswertes, nur R. K. Koch†† bekommt viel größere Werte, nämlich bis 2,1 des Anfangswertes. Die okkludierte Gasmenge berechnet er nach der Fischerschen Formel: $\frac{W_1}{W_0} = a + bH$ (wo W_0 Anfangs-, W_1 gemessener Widerstand, a und b Konstanten und H absorbierte Gasvolumina sind), und erhält hiernach bis 1500 absor-

* Knott, Proc. Roy. Soc. Edinb. **12**, 181, 1884 und **14**, 171, 1888.
** A. Krackau, ZS. f. phys. Chem. **17**, 689, 1895.
*** F. Fischer, Ann. d. Phys. **21**, 503, 1906.
**** G. Wolf, ZS. f. phys. Chem. **87**, 575, 1914.
† B. Beckman, Ann. d. Phys. **46**, 481, 1915.
†† R. K. Koch, ebenda **54**, 1, 1917.

bierte Gasvolumina. Doch sind nach Beckman* diese Resultate nicht einwandfrei, da Koch den Versuchsdraht mechanisch zu stark belastet hat.

In einer eingehenden Untersuchung über den Einfluß der Gasbeladung auf den elektrischen Widerstand bei Kohlenfäden findet K. Siebel** bei Gasabsorption auch eine Widerstandszunahme und bei Entgasung eine Widerstandsabnahme. F. Stäblein*** zeigt, daß der im Eisen gebundene Kohlenstoff den Widerstand auch erhöht; doch dürfte es sich hier um eine Eisencarbidbildung handeln, die den Widerstand erhöht. A. Sieverts**** findet ebenfalls für wasserstoffbeladenes Platin Widerstandserhöhung, jedoch innerhalb der Fehlergrenzen. Hingegen schließt R. Suhrmann† aus seinen Versuchsergebnissen, daß der Widerstand des Platins mit der Entgasung zunimmt, einen Maximalwert erreicht und dann wieder langsam abfällt. Die Widerstandszunahme ist nach Suhrmann „deutlich auf Entgasung zurückzuführen“, die Widerstandsabnahme dagegen auf Strukturänderung. Auch die Widerstandszunahme durch Wasserstoffabsorption beim Palladium deutet Suhrmann durch Strukturänderung.

K. Herrmann†† bestätigt Suhrmanns Resultate insofern, als er mit der Entgasung auch Widerstandszunahme beim Platin feststellt, jedoch nicht wie Suhrmann Widerstandsabnahme bei sehr weit fortschreitender Entgasung. Bei der Beladung des Platins mit Wasserstoff finden beide Autoren Widerstandsabnahme. Ob es sich in oben erwähnten Arbeiten tatsächlich um Widerstandszunahme mit Gasabgabe und Widerstandsabnahme mit Gasbeladung handelt, bleibt jedoch sehr zweifelhaft, da beide Autoren selbst in den Versuchsgefäßen Metallteile, die ständige Gasquellen im Hochvakuum sind, nicht vermieden haben. Es dürfte sich hier eher nach H. Kleine††† um unkontrollierbare Gasaufnahmen bzw. -abgaben während der Versuche handeln. Tatsächlich hat dieser bei Vermeidung aller Gasquellen auch beim Platin mit fortschreitender Entgasung beträchtliche (etwa 12 %) Widerstandsabnahme gefunden. Ebenso konnten beim Platin K. Bennewitz und P. Günther†††† eindeutig die Widerstandsabnahme mit der Entgasung nachweisen. Das Beladen

* B. Beckman, l. c.
** K. Siebel, ZS. f. Phys. **4**, 228, 1921.
*** F. Stäblein, ebenda **20**, 209, 1924.
**** A. Sieverts, Intern. ZS. f. Metallographie **8**, 37, 1913.
† R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **29**, 1, 1923.
†† K. Herrmann, Ann. d. Phys. **77**, 503, 1925.
††† H. Kleine, ZS. f. Phys. **33**, 391, 1925.
†††† K. Bennewitz und P. Günther, ZS. f. phys. Chem. **111**, 257, 1924.

mit Wasserstoff gab auch immer eindeutig Widerstandszunahme, so daß diese Autoren ihre Versuchsergebnisse für sichergestellt halten. Die Unstimmigkeiten mit Suhrmann erklären sie in der Weise, daß durch sehr starkes Erhitzen (1600°), wie es bei Suhrmann der Fall war, sich in Platin größere Kristallite bilden, was Lockerung des Drahtgefüges und dadurch Verminderung der Berührungsfläche zwischen den einzelnen Kristalliten hervorruft. Der Widerstand muß dadurch natürlich zunehmen, was auch Suhrmanns Ergebnissen tatsächlich entspricht.

Fast aus allen Arbeiten geht hervor, daß Gasabgabe Widerstandsabnahme und Gasaufnahme Widerstandszunahme hervorruft. Es scheint sich hier also um eine allgemeine Gesetzmäßigkeit zu handeln. Bis jetzt sind jedoch die meisten Arbeiten mit Wasserstoff ausgeführt, da die Metalle andere Gase sehr wenig absorbieren dürften*. Außerdem wird auch Wasserstoff von manchen Metallen sehr wenig absorbiert und darum gelangen bei Bestimmung der elektrischen Widerstandsänderungen, z. B. wie beim Platin, verschiedene Autoren zu ganz verschiedenen Resultaten. Es wurde auch sehr oft eingewendet, daß die mit Wasserstoff beladenen Metalle in bezug auf Absorption und elektrische Leitfähigkeit eine besondere Stellung einnehmen. Darum war es von besonderer Wichtigkeit, die Absorptionsversuche nicht nur mit Wasserstoff, sondern auch mit einem anderen weniger aktiven Gas, z. B. Stickstoff, auszuführen. Als Absorptionsmaterial bei vorliegenden Untersuchungen wurde Palladium gewählt, weil Aktivität und Widerstandsänderungen bei diesem Metall besonders groß sind. Natürlich wurden dabei auch größere Strukturänderungen von Palladium unvermeidlich.

A. Sieverts** stellt in einer Arbeit fest, daß der Stickstoff vom Palladium nicht (oder nur innerhalb der Fehlergrenzen) absorbiert wird. Diese Arbeit war dem Verfasser schon vor Beginn seiner Untersuchungen bekannt, doch weil die Experimente Sieverts in schlechtem Vakuum ausgeführt wurden, konnte man vermuten, daß die vorgeschrittene Hochvakuum- und Entgasungstechnik, die eine weit bessere Entgasung der Metalle ermöglicht, diese Resultate ändern könnte. Tatsächlich bestätigte sich diese Vermutung und Palladium erwies sich auch gegen Stickstoff als aktiv. Auch die Größe der erreichten Widerstandsänderungen lag weit außerhalb der Fehlergrenzen und erfolgte in dem Sinne wie beim Palladium-Wasserstoff.

* A. Sieverts, ZS. f. Elektrochem. **17**, 707, 1910; A. Sieverts und E. Bergner, Ber. d. D. chem. Ges. **45**, 2576, 1912.

** Derselbe, l. c.

2. Die Versuchsanordnung.

Für die Ausführung der Arbeit wurde eine Hochvakuumanlage nach Fig. 1 gebaut. Fig. 1 stellt die Skizze der Anordnung dar: *a* ist das Versuchsgefäß, *b* eine Gasfalle, *M* ein McLeodsches Manometer, *d* der Gaseinlaß, I, II, III die Barometerverschlüsse, *VV* eine Vorvakuumflasche, *Sch* eine Schirmann- und *Lg* eine Langmuirpumpe, *f* die Leitung zur Ölpumpe und *g* die Leitung zur Wasserstrahlpumpe, die auch als Lufteinlaß dienen konnte. Wie man aus der Zeichnung sehen kann, wurden im Hauptteil (Hochvakuum) Hähne, Schliffe und Metallteile möglichst vermieden, um eventuelle Verunreinigungen und Gasquellen auszuschalten. Die zwei

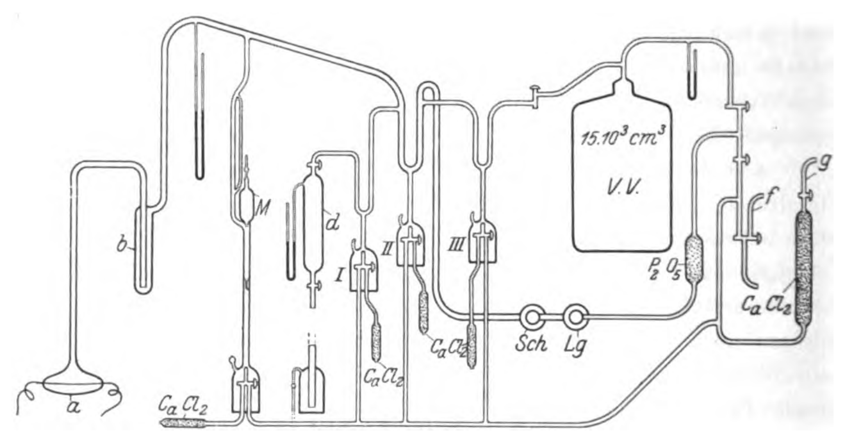


Fig. 1.

Hähne, die im Hochvakuum unvermeidlich waren, wurden mit vorgeschalteten Barometerverschlüssen (I und III) versehen, wodurch sie ständig vom Hochvakuum abgesperrt werden konnten. Der Gaseinlaß (*d*) wurde direkt ins Hochvakuum eingebaut, um beim Einlassen des Gases eventuelle Beladung der Oberfläche des Versuchsdrahtes mit den Luftresten, die vor den Pumpen (*Sch* und *Lg*) sein könnten, auszuschalten. Als Vorvakuumpumpen diente eine Ölkapselpumpe mit etwa 1 mm Grenzvakuum und eine Langmuirsche Quecksilberdampfstrahlpumpe, als Hochvakuumpumpe eine Schirmannsche Quecksilberdampfstrahlpumpe. Die Pumpen waren mit einer 15-Liter-Vorvakuumflasche im Kreis geschaltet, so daß es möglich war, die Vorvakuumflasche mit der Hochvakuumpumpe auszupumpen und dadurch das Vorvakuum beliebig zu verbessern. Die erreichten Drucke waren sehr klein, so daß Quecksilberfäden des McLeodschen Manometers, dessen Meßbereich von 1 mm bis 10^{-6} mm

reichte, bis 20 mm in der Kapillare hängen blieben, was einem Drucke über 10^{-8} mm entsprechen dürfte.

Obzwar eine Gasfalle in der Apparatur eingebaut war, mußten die Quecksilberdämpfe bei vorliegenden Untersuchungen nicht ausgefroren werden, da nach C. Hoitsema * selbst Quecksilberniederschlag beim Palladium die Gasabsorption nicht stört. H. Kleine ** konnte feststellen, daß der Quecksilberdampf beim Platin keinen nennenswerten Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit hat. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde auch kein störender Einfluß des Quecksilberdampfes auf die Absorption oder den elektrischen Widerstand beobachtet.

Um die Glaswände, die ständige Gasquellen im Hochvakuum sind, in unmittelbarer Nähe zu vermeiden, wurden die Dimensionen des Versuchsgefäßes ziemlich groß gewählt (Durchmesser etwa 9 cm) und der Versuchsdraht durch die Mitte ganz locker geführt. Als Versuchsmaterial wurde chemisch reiner Palladiumdraht von Kahlbaum, dessen Dicke 0,1 mm betrug, verwendet. Der Palladiumdraht wurde, um den Einfluß der Widerstandsänderungen des Platins beim Erhitzen auszuschalten, an dickere (0,2 bis 0,3 mm) Platindrähte angeschweißt und dann in das Glasgefäß so eingeschmolzen, daß möglichst wenig Platin ins Vakuum reicht. Außerdem sind die Widerstandsänderungen von Platin sehr klein gegen die des Palladiums, so daß die Widerstandsänderungen der Einschmelzstellen wegen ihrer verschwindenden Kleinheit vernachlässigt werden konnten. Außen wurden die Platindrähte vermittelst etwa 3 mm dicker Kupferdrähte mit der Präzisionsmeßbrücke (Walzenbrücke nach Kohlrausch) verlötet und verklemmt. Die Empfindlichkeit des Galvanometers (S. & H.) der Brückenschaltung betrug $1 \cdot 10^{-6}$ A. Der Meßfehler überschritt nie 0,003 Ohm, so daß die Anordnung auch gegen geringe Temperaturschwankungen sehr empfindlich war. Außerdem wurde bei jeder Messung die Temperatur genau abgelesen und die gemessenen Widerstände auf 18° C reduziert. Doch wurde auch die Zimmertemperatur während der Messung möglichst konstant gehalten, so daß die Temperaturschwankungen zwischen den einzelnen Meßserien sehr selten mehr als 1° C betrugen.

Zur Ermittlung des Widerstandes wurde die Vergleichsmethode angewendet. Als Vergleichswiderstand diente ein zu diesem Zwecke schon in die Brücke eingebauter Präzisionswiderstand von einem Ohm. Eine Meßserie setzte sich aus drei ganz voneinander unabhängigen

* C. Hoitsema, ZS. f. phys. Chem. 1, 17, 1895.
** H. Kleine, l. c.

Messungen zusammen, jede Messung aus zweimaliger Bestimmung der Nullstelle und viermaliger Bestimmung des Ausschlages um einen Skalenteil des Galvanometers nach rechts und links. Eine Messung bestand also aus sechs Einzelmessungen und der Mittelwert von drei nacheinander folgenden Messungen (18 Einzelmessungen) ergab eine Meßserie oder einen Punkt.

Noch vor dem Anschmelzen des Versuchsgefäßes an die Apparatur wurden die Glaswände nach dem von M. A. Schirmann* ausgebildeten Verfahren durch elektrodenloses Ionen- bzw. Elektronenbombardement tagelang entgast. Diese Methode erwies sich als äußerst wirksam und nach längerer Entgasung verschlechterte sich das Hochvakuum bei geschlossenem Barometerverschluß (II) nur sehr wenig. Eine absolute Entgasung blieb auch hier natürlich unmöglich.

Nach derartiger Vorbereitung wurde das Versuchsgefäß mit dem Palladiumdraht an die Apparatur angeschmolzen und mit den Versuchen begonnen.

3. Die Versuche und ihre Ergebnisse.

Der Zweck der ersten Untersuchungen war, festzustellen, wie sich der verwendete Palladiumdraht gegen Wasserstoff verhält. Diese Versuche waren auch schon deshalb wichtig, weil sie die vorliegende Arbeit mit den anderer Autoren, die meistens bloß mit Wasserstoff gearbeitet haben, zu vergleichen ermöglichte. Aus den Vergleichen konnte man dann deutlich sehen, inwiefern unser Palladiumstück dieselben Eigenschaften wie das der anderen Autoren besitzt. Außerdem war sehr wichtig, das Verhalten des Palladiums im Hochvakuum zu untersuchen, weil darüber noch keine Untersuchungen vorlagen.

Alle Versuchsdrähte wurden von demselben Palladiumdraht abgeschnitten, so daß sicher alle dieselben Eigenschaften besaßen. Der erste Versuchsdraht (Nr. 1) war 11,6 cm lang. Nach einigen Tagen brach er bei der Schweißstelle ab und ein zweiter Versuchsdraht (Nr. 2), dessen Länge 11,2 cm betrug, wurde sofort eingeschmolzen. Der Widerstand der beiden Drähte blieb bei Atmosphärendruck einige Tage hindurch konstant. Die kleinen, innerhalb der Fehlergrenzen (0,003 Ohm) vorkommenden Schwankungen waren deutlich auf sehr kleine Temperaturschwankungen und Beobachtungsfehler zurückzuführen. Später wurde die Luft langsam bis auf Hochvakuum ausgepumpt. Der Widerstand nahm mit der Druckabnahme bis zu einer gewissen Grenze zu und blieb

* M. A. Schirmann, ZS. f. Phys. 25, 631, 1924.

dann sogar im äußersten Vakuum tagelang konstant. Bei Lufteinlaß nahm der Widerstand wieder den ursprünglichen Wert an. Dies wird in Übereinstimmung mit P. Anderson* auf eine Wasserhaut, die sich auf der Oberfläche des Metalls befindet, zurückgeführt. Es war möglich, diese Schwankungen auch später zu beobachten; sie betrugen durchschnittlich 0,004 Ohm.

Nach der Untersuchung im Hochvakuum wurden das Versuchsgefäß und die gesamten Glaswände noch einmal nach der Schirmannschen Methode sorgfältig entgast. Nach der Entgasung wurde die beim Einschmelzen matt gewordene Oberfläche des Drahtes, wahrscheinlich durch die beim Ionenbombardement aufprallenden Quecksilbermoleküle, wieder glatt poliert, jedoch zeigte der Draht keine Widerstandsänderungen.



Fig. 2. Widerstandsabnahme mit der Zeit nach „elektrodenlosem" Entgasen.

Fig. 3. Der Druck als Funktion der Widerstandsabnahme (Gasabgabe).

Während des Stehens im Hochvakuum aber nahm der Widerstand nach einigen Stunden langsam ab. Dabei nahm der Druck bei geschlossenem Barometerverschluß (II) auch sehr stark und ständig zu, was bei ähnlich angelegten Vorversuchen ohne Palladiumdraht nicht der Fall war. Die Apparatur war dicht, und gut entgast; darum war auch nur ein eindeutiger Schluß möglich, daß mit der Widerstandsabnahme die Gasabgabe erfolgte, was beim Palladium-Wasserstoff schon längst bekannt ist. Unser Palladiumdraht jedoch war mit Wasserstoff nicht eigens beladen worden, weshalb der Vorgang weiter verfolgt wurde. Fig. 2 stellt die Widerstandsabnahme mit der Zeit und Fig. 3 die Druckabnahme mit der Widerstandsabnahme dar.

Bei weiterem Verlauf der Untersuchung stellte sich heraus, daß der von Kahlbaum bezogene Draht schon von Natur aus sehr stark mit

* P. Anderson, Journ. chem. soc. **121**, 1153, 1922.

Wasserstoff beladen war. Diese Beladung geschieht wahrscheinlich auf natürlichem Wege durch das Erhitzen und Abkühlen des Palladiumdrahtes bei der Bearbeitung, da erhitztes Palladium imstande ist, den Wasserstoff aus der Luft aufzunehmen.

Daß bei diesen Widerstandsänderungen die Schweißstellen am Platin, die beim Schweißen stark erhitzt wurden und dadurch beladen sein konnten, keine besondere Rolle gespielt haben, ging aus den weiteren Untersuchungen hervor. Bei der Gasabgabe nahm, wie bekannt, die Dicke des Drahtes zu, wobei er sich beträchtlich verkürzte. Die Dickenzunahme war sogar mit bloßem Auge deutlich sichtbar und die Mitte des Drahtes, die auch beim Einschmelzen sehr wenig oder fast gar nicht erhitzt wurde, reagierte dabei ebenso stark wie die Schweißstellen. Die ganze Oberfläche des Drahtes war nach einigen Tagen der Gasabgabe rauh und porös geworden und zeigte deutlich Strukturveränderungen.

Die Widerstand-Zeitkurve (Fig. 2) verläuft nahezu asymptotisch. Obwohl diese Kurve bei geschlossenem Barometerverschluß (II), d. h. bei nicht konstantem Drucke aufgenommen ist, zeigten doch weitere Versuche, daß die Druckdifferenzen von 10^{-6} bis 10^{-3} mm, wenn starke Gasabgabe im Gange ist, keine besonders große Rolle spielen. Außerdem sind die Kurven bei konstantem Drucke, wie wir später sehen werden, auch keine Geraden, aber der ersten Kurve sehr ähnlich.

Die Widerstand-Druckkurve (Fig. 3) hat auch in diesem Falle linearen Verlauf und bestätigt damit die Behauptung Fischers* und Beckmans**, daß die Widerstandsänderungen proportional der aufgenommenen bzw. abgegebenen Gasmenge sind. Jedoch gibt der Draht in bestimmten Zeitabschnitten nicht immer gleiche Gasmengen ab, sondern anfangs sind es viel mehr, um dann asymptotisch zu der Zeitkoordinate zu verlaufen.

Die Widerstand-Zeitkurve wurde nach neun Tagen abgebrochen, um festzustellen, ob der auf diese Weise entgaste Draht wieder Gas aufnehmen wird. Es wurde sorgfältig gereinigter Stickstoff bzw. Argon, bzw. Wasserstoff ins Hochvakuum eingelassen, aber der Palladiumdraht erwies sich in diesem Zustande, bei Zimmertemperatur, gegen alle diese Gase unaktiv und der Widerstand blieb auch einige Tage konstant. Stickstoff und Wasserstoff wurden noch durch die elektrischen Entladungen aktiviert, aber im kalten Zustand absorbierte der Draht auch das aktive Gas nicht. Später wurde der Draht noch so lange (einige Tage) im Hochvakuum gehalten, bis die Gasabgabe minimal war. Ab-

* F. Fischer, l. c.
** B. Beckman, l. c.

solute Entgasung auf diese Weise war fast unmöglich, da sie sehr zeitraubend ist. Selbst nach 2 bis 3 Wochen gab der Draht noch Gas ab und änderte dabei sehr minimal seinen Widerstand. Im ganzen ging der Widerstand vom Anfangswert 1,695 Ohm nach der Entgasung auf 1,368 Ohm zurück, was genau 19,3 % beträgt. Die dabei abgegebene Gasmenge, nach der Fischerschen Formel berechnet, betrug 313 Vol. (s. Tabelle 1). Es wurde vermutet, daß der auf diese Weise entgaste Draht bei der Beladung mit Wasserstoff mehr als 900 Vol. Wasserstoff aufnehmen wird, da nämlich die anderen Autoren bei der Beladung unentgastes Metall verwendet haben. Diese Vermutung bestätigte sich auch tatsächlich.

Es wurde der Draht 50 Minuten in reinstem Wasserstoff hellrot geglüht. Der Wasserstoff wurde einem Wasserstoffzersetzungsapparat entnommen und dabei sorgfältig nach L. Moser* gereinigt und getrocknet, um reinsten aktiven Wasserstoff zu erhalten. Der Widerstand stieg nach der Abkühlung bis auf 2,766 Ohm oder rund auf das 2,02fache des Wertes nach der Entgasung. Diesem Widerstand entsprechen 1486 absorbierte Gasvolumina. Die Tabelle 1 veranschaulicht diese Werte.

Tabelle 1.

Versuchsdraht Nr.	Länge cm	Dicke mm	Anfangswiderstand Ohm	Gas	Widerstand nach der Entgasung Ohm	Widerstand nach der Beladung Ohm	vielfache Widerstandszunahme	Absorbierte bzw. abgegebene Gasvolumina
2	11,2	0,1	1,695	N	1,368	—	—	313
2	11,2	0,1	1,695	H_2	1,368	2,766	2,02	1486
3	10,4	0,1	(1,532)**	—	—	—	—	—
3	10,4	0,1	1,606	N	1,530	1,945	1,22	285

Es ist erwähnenswert, daß die Werte, vom Anfangswiderstand (1,695 Ohm) berechnet, 902 absorbierte Gasvolumina und das 1,63fache des Anfangswertes ergeben, was in sehr guter Übereinstimmung mit anderen Autoren steht***. Die größere Absorptionsfähigkeit unseres Drahtstückes rührt deutlich von der hier ausgeführten gründlichen Drahtentgasung her. Daraus kann man auch manche Unstimmigkeiten bei der Bestimmung der Absorptionsgröße Palladium-Wasserstoff erklären; nicht

* L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen. Stuttgart 1920.

** Dieser Draht wurde beim Glühen im Hochvakuum abgestäubt, darum gilt als Anfangswert 1,606 Ohm, der Wert nach dem Glühen im Hochvakuum.

*** Vgl. Graham, Pogg. Ann. **136**, 317, 1869; G. Schmidt, Ann. d. Phys. **13**, 797, 1904; F. Fischer, l. c.; B. Beckman, l. c. u. a.

alle Autoren haben nämlich gleich stark entgasten Draht verwendet und darum haben sie auch verschiedene Resultate gewonnen *.

Nach der Beladung mit Wasserstoff blieb der Widerstand in der Wasserstoffatmosphäre einige Stunden konstant und nahm dann langsam ab. Die Kurve wurde wochenlang verfolgt, da vermutet werden konnte, daß der Draht mit Wasserstoff übersättigt war und beim Erreichen von etwa 900 Vol. konstant bleiben würde, was z. B. Beckman, allerdings bloß für geringe Übersättigung, beobachtet hatte. Das aber war nicht der Fall. Der Widerstand ging auch nach Erreichung von 900 Vol. langsam zurück. Das von Holt, Edgar und Firth ** beobachtete Ab-

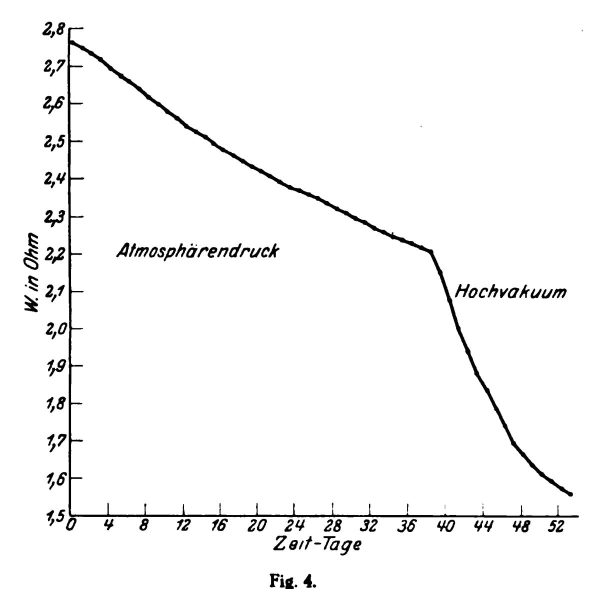


Fig. 4.

Widerstandsabnahme mit der Zeit bei Atmosphärendruck und im Hochvakuum.

sterben der Aktivität mit der Zeit ist wahrscheinlich nichts anderes als beim Atmosphärendruck mit der Zeit erfolgende Wasserstoffabgabe bis zur natürlichen Sättigungsgrenze, bei der das Palladium wieder seinen unaktiven Zustand einnimmt.

Der Verlauf dieser Kurve (Fig. 4) zeigt, daß sie der ersten Kurve sehr ähnlich ist. Die Knickstelle ist die Übergangsstelle von Atmosphären-

* Vgl. Koch, l. c.; A. Sieverts, ZS. f. phys. Chem. **88**, 103 und 451, 1914; C. Paal und C. Amberger, Ber. d. D. chem. Ges. **38**, 1394, 1905; C. Paal und J. Gerum, ebenda **44**, 805, 1908.

** A. Holt, E. C. Edgar und J. B. Firth, ZS. f. phys. Chem. **82**, 513, 1913.

druck auf Hochvakuum*. Diesmal wurde der Hochvakuumdruck möglichst konstant gehalten. Wie man aus der Kurve sieht, war die Gasabgabe im Hochvakuum viel stärker als bei Atmosphärendruck, aber im großen und ganzen hat die Kurve den ursprünglichen Charakter bewahrt**.

Auch diesmal wurden nach dem Glühen des Drahtes und während der Gasabgabe desselben sehr deutliche Änderungen des Drahtausmaßes wahrgenommen. Nach dem Glühen im Wasserstoff nahm der Draht fast seinen Anfangsquerschnitt an, verlängerte sich aber nicht bis zur Anfangslänge. Mit der Gasabgabe nahm die Dicke des Drahtes wieder zu und dabei verkürzte er sich beträchtlich. Dieser Vorgang wurde während der ganzen Untersuchung eindeutig beobachtet.

Die Kurve wurde insgesamt 54 Tage verfolgt. Der Widerstand von 2,766 Ohm sank auf 1,557 Ohm, d. h. weit unter den Anfangswert (1,695 Ohm). Nunmehr wurde von dieser zeitraubenden Entgasungsart abgesehen und es wurde versucht, die noch restlichen Gase durch Glühen im Hochvakuum auszutreiben, um dann den Draht mit Stickstoff zu beladen. Leider brach aber der Versuchsdraht beim Glühen im Hochvakuum ab.

Aus den Versuchen mit Wasserstoff ging ein mit den Versuchen anderer Autoren fast ganz übereinstimmendes Verhalten unseres Palladiumdrahtes gegen Wasserstoff hervor. Diese Tatsache garantierte auch, daß wir mit gewöhnlichem chemisch reinen Palladiumdraht arbeiteten und daß die damit gewonnenen Resultate in bezug auf Ausgangsmaterial keine Ausnahmestellung einnehmen. Auf Grund dieser Tatsache wurden die weiteren Untersuchungen mit Stickstoff als Beladungsgas eingeleitet.

Der neu eingeschmolzene Draht (Nr. 3) war 10,4 cm lang, sein Widerstand bei Atmosphärendruck betrug 1,532 Ohm. Um die langdauernde Entgasung ohne Glühen zu vermeiden, wurde der Draht nach der weiteren Entgasung des Versuchsgefäßes und der Apparatur sofort im Hochvakuum geglüht. Beim Glühen im Hochvakuum waren die Pumpen, um Gasaufnahme des Drahtes zu vermeiden, ständig in Betrieb und vermochten während des Glühens des Drahtes stets Drucke bis 10^{-6} mm aufrechtzuerhalten. Das erstemal wurde der Draht probeweise 20 Minuten

* Die kleine Biegstelle bei x rührt von größeren Temperaturschwankungen während der Weihnachtsfeiertage, wo die Zentralheizung überhaupt nicht in Betrieb war, her.

** Jeder Punkt dieser Kurve ist ein Mittelwert von neun bis zwölf Messungen, die während der Dauer eines ganzen Tages erfolgten.



ununterbrochen im Hochvakuum hellrot geglüht. Jedoch erwies sich ein solches Glühen als sehr nachteilig. Der Draht zerstäubte etwas und eine dünne metallische Schicht bedeckte die Gefäßwände. Um einen Nebenschluß bei der Messung und eventuelle Gasaufnahme durch die Zerstäubungsschichten an den Wänden zu vermeiden, wurde das Versuchsgefäß abgeschnitten und vom Belag gereinigt. Der Draht hatte eine glatte metallische Oberfläche und schien vollständig einwandfrei, um weitere Versuche mit ihm vorzunehmen. Nach Anschmelzen und nochmaliger Entgasung des Versuchsgefäßes wurde der Draht eine Stunde lang einem Glühverfahren ausgesetzt, das sich abwechselnd aus 10 Sekunden Glüh- und 20 Sekunden Kühldauer zusammensetzte. Der Widerstand nach dem Glühen blieb ebenso groß wie vor dem Glühen. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß die Gasabgabe und Strukturänderung schon mit dem ersten Glühen eingetreten war. Nach dieser Vorbereitung wurde in die Apparatur gereinigter Stickstoff bis zum Atmosphärendruck eingelassen und der Draht eine Stunde lang etwas schwächer als im Hochvakuum (um weitere Strukturänderungen zu vermeiden) ununterbrochen geglüht. Der Widerstand blieb nach dem Glühen fast konstant (aus den Widerstandsdifferenzen vor und nach dem Glühen von 0,003 bis 0,008 Ohm wurde kein Schluß gezogen, weil beim Glühen schon kleine Strukturänderungen solche Widerstände hervorrufen können); und damit schien Sieverts Behauptung, daß Palladium keinen Stickstoff aufnimmt, bestätigt zu sein. Doch war noch die Möglichkeit vorhanden, daß der Draht durch das Glühen im Hochvakuum seine aktive Struktur verloren hat. Aus diesem Grunde wurde wieder Wasserstoff eingelassen, um den Draht durch Glühen im Wasserstoff zu aktivieren. In diesem Zustand jedoch war der Palladiumdraht bei dauerndem Glühen auch gegen Wasserstoff sehr wenig aktiv. Bei 1,606 Ohm Widerstand vor dem Glühen, nach einstündigem Glühen im Wasserstoff stieg er bis 1,692 Ohm und nach zweimaligem Glühen, je fünf bzw. eine Stunde, betrug der Widerstand noch immer nur 1,750 Ohm. Auch in diesem Falle trotz geringer Beladung gab der Draht bei Atmosphärendruck sehr langsam das Gas ab. Die Oberfläche hat während des ganzen Glühens ihren metallischen Glanz nicht verloren und das deutete auf die wenig veränderte Struktur und Aktivität des Drahtes hin. Um den Draht rasch zu aktivieren, nämlich die Struktur zu lockern*, wurde der Draht neun Minuten mit Unterbrechungen ganz schwach im Vakuum geglüht.

* Vgl. dieses Verfahren bei M. A. Schirmann, Phys. ZS. **27**, 750, 1926.

Der Widerstand stieg nach dem Glühen bis 1,823 Ohm und begann dann im Hochvakuum stark zu fallen. Die betreffende Kurve (Fig. 5) stellt diesen Vorgang dar und ist den vorhergehenden Kurven ähnlich. Während der Gasabgabe zeigten sich auch deutlich Strukturänderungen und die Oberfläche verlor ihren metallischen Glanz. Die Gasabgabe bewirkte also besser eine Lockerung des Drahtgefüges. Es war auch klar, daß in diesem Zustande der Draht höchst aktiv ist. Der Widerstand ging von 1,823 auf 1,530 Ohm zurück, was rund 248 abgegebenen Gasvolumina entspricht.

Der auf diese Weise entgaste Draht wurde dann 30 Minuten ununterbrochen in Stickstoffatmosphäre geglüht. Der Widerstand stieg nach

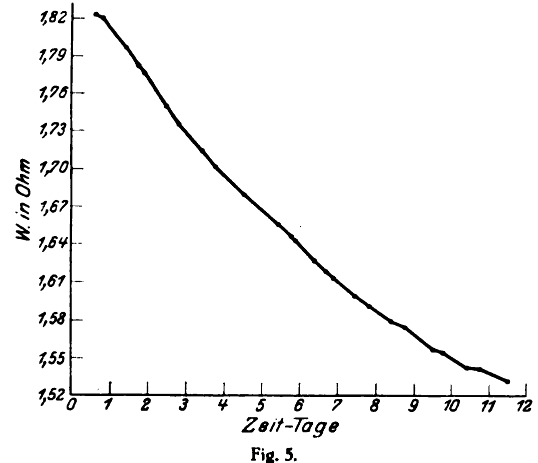


Fig. 5.
Widerstandsabnahme mit der Zeit nach der Beladung mit Wasserstoff.

dem Glühen auf 1,945 Ohm und sank dann bei Atmosphärendruck langsam wieder herunter. Die Gesamtaufnahme betrug das 1,22fache des Wertes nach dem Glühen im Hochvakuum (s. Tabelle 1), was ungefähr 285 absorbierten Gasvolumina Stickstoff entsprechen dürfte, wenn man annimmt, daß für Stickstoff wie für Wasserstoff dieselbe Proportionalität zwischen Widerstand und absorbiertem Gas besteht. Nun blieb ja noch fraglich, ob es sich tatsächlich um Stickstoffabsorption handelt. Es waren drei Möglichkeiten vorhanden: 1. Widerstandszunahme durch die Absorption von Wasserstoffspuren, die im Stickstoff trotz der sorgfältigen Reinigung doch vorhanden sein konnten; 2. Zunahme des Widerstandes nur durch bloße Strukturänderung, die ja nicht ausgeschlossen ist, weil die Struktur vor dem Glühen stark gelockert war; 3. Widerstandszunahme durch die Stickstoffabsorption und Strukturänderung.



Nach dem ersten Glühen im Stickstoff wurde das Gas ausgepumpt und sofort frisches, ebensogut gereinigtes eingelassen. Jetzt wurde der Draht einmal eine Stunde und hierauf ein zweites Mal 45 Minuten bei Atmosphärendruck etwas schwächer als das erste Mal geglüht. Der Draht wurde absichtlich schwächer geglüht, denn beim schwächeren Glühen war die Stickstoffaufnahme und Struckturänderung fast ausgeschlossen, aber nicht die Wasserstoffaufnahme, weil der Draht mit Wasserstoff lange noch nicht gesättigt war. Der Widerstand sank nach dem ersten Glühen von 1,945 auf 1,892 Ohm, nach dem zweiten bis auf 1,886 Ohm herunter. Diese Widerstandswerte zeigen aber deutlich, daß im Stickstoff kein Wasserstoff vorhanden war. Die Widerstandsabnahme ist vielleicht dadurch zu erklären, daß der Draht durch das schwächere Glühen zwar Gas abgegeben hat, aber beim Abkühlen nicht wieder soviel wie früher aufzunehmen vermochte, weil für diese Temperatur die Sättigungsgrenze eine andere ist.

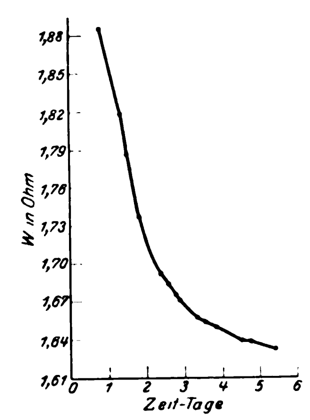


Fig. 6. Widerstandsabnahme mit der Zeit im Vakuum nach der Beladung mit Stickstoff.

Die Strukturänderungen beim Glühen und während der Gasaufnahme bzw. -abgabe sind unvermeidlich, aber daß in diesem Falle nur die Strukturänderungen Widerstandszunahme bewirkt hätten, ist vollkommen ausgeschlossen. Nach dem dritten Glühen wurde das Versuchsgefäß auf 0,84 mm evakuiert*. Der Draht gab trotz des schlechten Vakuums sehr viel Gas ab, was schon allein die Unzulänglichkeit der Vermutung beweist, daß nur die Strukturänderungen Widerstandszunahme hervorgerufen hätten. Auch der Widerstand ging rapid hinunter, so daß man schließen muß, daß der Stickstoff im Palladium viel labiler gebunden ist als der Wasserstoff. Die betreffende Kurve Fig. 6 stellt die Widerstandsabnahme mit der Zeit dar.

Aus der Kurve sieht man deutlich, daß die außerordentlich große Widerstandsabnahme nach zwei Tagen fast zu Ende war und der Draht dann nur sehr wenig Gas abgab, während dies beim Wasserstoff auch nach Wochen noch nicht der Fall war. Auch daraus kann man un-

---

* Leider ist bei diesem Auspumpen die Langmuirsche Pumpe durch einen Sprung unbrauchbar geworden. Aus diesem Grunde war die Kurve nur bei diesem Druck zu verfolgen.

fehlbar schließen, daß das absorbierte Gas Stickstoff war und dieser die Widerstandszunahme bewirkt hat. Natürlich kann man die Strukturänderung auch dabei nicht ausschließen, da diese beiden Faktoren beim Palladium miteinander sehr eng verknüpft sind.

4. Diskussion der Versuchsresultate.

Die Versuche mit Wasserstoff haben deutlich gezeigt, daß Palladiumdraht mehr als 900 Vol. Wasserstoff aufnehmen kann. Die Änderung des elektrischen Widerstandes ist dabei proportional der aufgenommenen bzw. abgegebenen Gasmenge und setzt sich wahrscheinlich aus zwei Komponenten zusammen: 1. Gasaufnahme und 2. Strukturänderung, die im selben Sinne wirken. Es wurde eindeutig festgestellt (was auch sehr gut mit anderen Autoren übereinstimmt), daß bei der Gasabgabe die Dicke des Drahtes zu- und die Länge abnimmt, bei der Gasaufnahme sich der Draht beträchtlich verlängert und seine Dicke dabei abnimmt. Wenn wir die Änderungen der Drahtdimensionen und der Gasaufnahme bzw. -abgabe mit den Widerstandsänderungen vergleichen, so sieht man deutlich, daß die Widerstandsabnahme mit der Gasabgabe, Zunahme der Dicke und Abnahme der Länge, die Widerstandszunahme dagegen mit der Gasaufnahme, Zunahme der Länge und Abnahme der Dicke zusammenfallen. Man sieht also deutlich, daß die bei der Gasabgabe erfolgenden Änderungen der Dimensionen eine Widerstandsabnahme und die bei der Gasaufnahme erfolgenden Änderungen eine Widerstandszunahme bewirken. Auf Grund dieser Tatsache kann auch leicht die Vermutung entstehen, ob nicht die Strukturänderung (natürlich dabei auch die Änderung des Drahtausmaßes) die einzige Ursache der ganzen Widerstandsänderungen im obenerwähnten Sinne sei. Manche Autoren (z. B. Suhrmann) behaupteten sogar, daß die Gasaufnahme eine Widerstandsabnahme und die Gasabgabe eine Widerstandszunahme hervorrufe. Beim Palladium hingegen suchte man das dieser Deutung entgegengesetzte Verhalten durch Strukturänderung und Umorientierung der Kristallite zu erklären. Diese Behauptung scheint aber viel zu weitgehend zu sein. Wäre sie richtig, so müßten beim Palladium einerseits die durch die Strukturänderung, andererseits durch die Gasaufnahme bzw. -abgabe hervorgerufenen Widerstandsänderungen im selben Sinne verlaufen. Denn bei der enormen Widerstandsänderung infolge der Gasaufnahme bzw. -abgabe ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Strukturänderung so viel ausmachen sollte, daß sie nicht nur — nach jenen Autoren — die mit der Gasaufnahme bzw.

-abgabe verbundenen Widerstandsänderungen kompensieren, sondern darüber hinaus noch den Widerstand verdoppeln bzw. auf die Hälfte verkleinern könnte. Es liegt vielmehr die Vermutung näher, daß die Gasaufnahme bzw. -abgabe und die Strukturänderung im selben Sinne erfolgen*. Unsere Versuche zeigten nämlich, daß bei großen wie auch bei ganz geringen Gasaufnahmen bzw. -abgaben, wo die Strukturänderungen verschieden groß waren, die Widerstandsänderungen stets in eindeutigem Sinne erfolgten. Darum halten wir es für ausgeschlossen, daß die Anwesenheit des Wasserstoffs bei der Absorption durch Palladium gerade die entgegengesetzten Widerstandsänderungen zu den tatsächlich gemessenen hervorrufen sollte, ein Verhalten, das bei den vorliegenden Untersuchungen in keiner Weise zum Vorschein kommen wollte. Auch die Widerstandsänderung bei der Gasabgabe im kalten Zustande des Drahtes zeigt keine Abweichung vom allgemeinen Verhalten.

Nach der Beladung des im Hochvakuum geglühten Drahtes (Nr. 3) mit Wasserstoff und dann nach kurzem (9 Min.) Glühen im Hochvakuum stieg nur einmal der Widerstand. Aber das war eher bloß auf Strukturänderung bei der Umkehrung des Absorptionsprozesses (Gasabgabe) und damit verbundene lockere Verteilung des Gases im Metall zurückzuführen, als auf größere Gasabgabe, da der Draht nachher durch das bloße Stehen im Hochvakuum unter Widerstandsabnahme das ganze absorbierte Gas (Fig. 6) abgab, was deutlich beweist, daß der Draht beim kurzen Glühen im Hochvakuum sehr wenig Gas verloren haben kann.

Obwohl das Verhalten von Platin und Palladium gegen Wasserstoff quantitativ ziemlich verschieden ist, läßt sich doch vielleicht die von Suhrmann gefundene Widerstandszunahme nach dem kurzen Glühen des mit Wasserstoff beladenen Platins im Hochvakuum auch in der Weise erklären, daß der mit dem Wasserstoff beladene Draht nach den ersten kurzen Glühungen das Gas überhaupt nicht abgegeben hat. Die Strukturänderung infolge der Umkehrung des Absorptionsprozesses und die dadurch erfolgende lockere Verteilung des Gases können die Ursache der Widerstandszunahme nach dem ersten kurzen Glühen im Hochvakuum sein. Das längere Glühen auf höherer Temperatur im Hochvakuum gab auch

* G. Tammann (Lehrbuch der Metallographie, 2. Aufl., Leipzig 1921, S. 125) behauptet, daß die Palladiumkristallite senkrecht zur Längsachse größere Leitfähigkeit als in der Richtung der Achse besitzen. Da aber beim Palladium die Strukturänderung und Umorientierung der Kristallite in bezug auf den elektrischen Widerstand immer in derselben Richtung wirken dürften, so wurde in der Diskussion nur von Strukturänderung gesprochen.



bei Suhrmann Widerstandsabnahme, was durch die Gasabgabe erklärbar ist und in sehr guter Übereinstimmung mit anderen Autoren steht*. Natürlich ist aber auch eine eventuelle Gasaufnahme von den Glaswänden oder Metallteilen nicht ausgeschlossen.

Es ist wohl bekannt, daß das Eindringen fremder Metallatome in reine Metalle fast immer eine Widerstandszunahme bewirkt. Wie es scheint, verursacht auch das Eindringen von Gasatomen in chemisch reine Metalle eine Widerstandszunahme derselben**. Die Versuche mit Stickstoff weisen darauf hin, daß auch verschiedene, wenig aktive Gase in diesem Sinne wirken. Welche Gesetzmäßigkeit beim Stickstoff zwischen absorbierter Gasmenge und elektrischem Widerstand besteht, läßt sich aus diesen vorläufigen Versuchen noch nicht festlegen, aber man kann vermuten, daß auch für Stickstoff dieselbe Proportionalität wie für Wasserstoff besteht, nämlich Proportionalität der Widerstandsänderung mit der aufgenommenen bzw. abgegebenen Gasmenge.

5. Zusammenfassung.

Es wurden die Widerstandsänderungen eines chemisch reinen Palladiumdrahtes im Hochvakuum und nach der Beladung mit Wasserstoff und Stickstoff untersucht.

1. Der ungeglühte, unbeladene Palladiumdraht, dessen Länge 11,2 cm, Dicke 0,1 mm und elektrischer Widerstand 1,595 Ohm betrug, gab nach dem „elektrodenlosen“ Ionenbombardement im Hochvakuum über 300 Vol. Gas ab. Die Widerstandsabnahme war proportional der abgegebenen Gasmenge, doch war der zeitliche Verlauf der Widerstandskurve asymptotisch zur Zeitachse.

2. Der in kaltem Zustande im Hochvakuum entgaste Palladiumdraht nahm nach dem Glühen in Wasserstoff über 1400 Vol. Wasserstoff auf, wobei sich der Widerstand auf das 2,02 fache (2,766 Ohm) des Wertes nach der Entgasung (1,368 Ohm) erhöhte. Diese bedeutende Gasaufnahme war deutlich auf die vorhergehende Entgasung zurückzuführen. Durch bloßes Stehen in Wasserstoffatmosphäre gab der kalte Draht das Gas mit der Zeit wieder ab, wodurch das bekanntlich mit der Zeit erfolgende Absterben der Aktivität beim Palladium erklärt wird. Die Gasabgabe im Hochvakuum war viel rascher als bei Atmosphärendruck und der Widerstand ging weit unter seinen Anfangswert zurück (1,557 Ohm).

---

* H. Kleine, l. c. und K. Bennewitz und P. Günther, l. c.

** Vgl. F. Stäblein, ZS. f. Phys. **20**, 209, 1924.



3. Durch Glühen im Hochvakuum entgaster Palladiumdraht nahm den Stickstoff überhaupt nicht und den Wasserstoff nur wenig auf. Durch Beladen mit Wasserstoff und langsame Entgasung im Hochvakuum (ohne Glühen) gelang es, den Draht zu aktivieren. Im aktiven Zustande nahm der Draht schätzungsweise 285 Vol. Stickstoff auf, wobei sich der Widerstand auf das 1,22fache (1,945 Ohm) des Wertes nach dem Glühen im Hochvakuum (1,606 Ohm) erhöhte.

Aus den Versuchen wurde der Schluß gezogen, daß in chemisch reinem Palladium gelöste Gasatome den elektrischen Widerstand des Metalls erhöhen. Es scheint aber, daß dies für alle Metalle und Gase zutrifft und eine allgemeine Regel sein dürfte.

Wien, III. physikalisches Institut der Universität, Juni 1927.

Über elektrische Entladungen in Gasen bei niedrigen Drucken.

Von **Irving Langmuir** in Schenectady*.

(Eingegangen am 28. September 1927.)

Es wird eine Theorie der Entladung in Gasen bei niedrigen Drucken entwickelt und durch einwandfreie Potentialmessungen geprüft. Es wird weiter die Geschwindigkeitsverteilung der Ladungsträger gemessen und dem Maxwellschen Gesetz entsprechend gefunden. Es ergeben sich daraus Temperaturen bis zu etwa 80000°. Dabei zeigt sich, daß sich die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung in einem Strahl von anfänglich homogener Geschwindigkeit auf einer viel kürzeren Wegstrecke einstellt, als dies auf Grund der gaskinetischen freien Weglängen zu erwarten ist, und es werden verschiedene Möglichkeiten zur Deutung dieses überraschenden Phänomens diskutiert.

Die meisten der komplizierten Erscheinungen, die die typische Glimmentladung in Gasen bei niedrigem Druck charakterisieren, hängen von der nächsten Umgebung der Anode und der Kathode ab und werden außerdem von den Wänden des Entladungsrohres beeinflußt. Nur in der positiven Säule finden wir Erscheinungen, die durch die Stromdichte und die Art und den Druck des Gases primär bestimmt werden. Um einem Verständnis des Wesens der Gasentladungen näherzukommen, dürfte es sich daher empfehlen, mit einer Analyse der verhältnismäßig einfachen Bedingungen zu beginnen, die in der positiven Säule obwalten.

In einem Entladungsrohr von gleichförmigem Querschnitt besteht in der positiven Säule ein konstantes Potentialgefälle, und die Lichterscheinung, die Stärke der Ionisation usw. sind längs des Rohres konstant, wenn auch nicht notwendig innerhalb eines Rohrquerschnitts überall gleich.

Man kann in dem ionisierten Gas noch einfachere Verhältnisse schaffen, wenn man das Gas durch Elektronen ionisiert, die von einer glühenden Kathode her beschleunigt werden. Wir betrachten z. B. ein kugelförmiges Entladungsrohr von 15 cm Durchmesser mit einem kurzen, einige Zentimeter langen Wolframfaden und einer Anode von verhältnismäßig großer Fläche. Ort und Gestalt dieser Elektroden sind ziemlich unwesentlich. Ein beträchtlich über der Ionisierungsspannung der Gasfüllung liegendes Potential, 40 Volt oder darüber (bezogen auf die Kathode, deren Potential wir gleich Null setzten), wird an die Anode gelegt und der

* Nach dem Manuskript eines auf dem Voltakongreß in Como im September 1927 gehaltenen Vortrages übersetzt von W. Westphal, Berlin.



Draht auf so hohe Temperatur gebracht, daß er einen Elektronenstrom von 5 bis 50 mA aussendet.

Der Druck des Gases im Entladungsrohr werde so gewählt, daß die freie Weglänge der Elektronen von der Größenordnung einiger Zentimeter ist, er liege also zwischen 1 und 100 dyn/cm^2. Die von dem Draht fort beschleunigten Elektronen erzeugen in dem Gase eine sehr starke und gleichmäßige Ionisation. Abgesehen von der unmittelbaren Umgebung der Elektroden und der Glaswände ist die Leitfähigkeit des Gases so hoch, daß von den sehr schwachen hindurchgehenden Strömen auch nur sehr schwache elektrische Felder aufrechterhalten werden können, und so haben die freien Elektronen und positiven Ionen nahezu überall gleiche Konzentration.

Das Potential des Gases ist dann annähernd gleich dem der Anode. Nahe dem Glühdraht besteht ein Kathodenfall, durch den die Elektronen beschleunigt werden, so daß sie alsdann mit gleichförmiger Geschwindigkeit durch das Gas wandern, bis sie mit Gasmolekülen zusammenstoßen. Die auf diese Weise hergestellten Bedingungen nähern sich sehr stark denen, die das ideale, gleichmäßig ionisierte Gas charakterisieren, nämlich ein solches Gas, das homogen, isotrop und überall auf dem gleichen Potential ist.

Weiter unten beschriebene Versuche haben erwiesen, daß unter solchen Bedingungen, und ebenfalls in der positiven Säule der Gasentladungen bei niedrigen Drucken, die Geschwindigkeitsverteilung sehr nahezu der bekannten Maxwellschen Verteilung entspricht, der sich in gewissen Fällen eine Strömung der Elektronen in Richtung auf die Anode überlagern kann. Die Geschwindigkeitsverteilung ist also derjenigen von Molekülen in einem strömenden Gas analog. Wir sind daher berechtigt, von der Elektronentemperatur T_e zu sprechen. Die Versuche zeigen, daß diese Temperatur vom Gasdruck abhängt. Sie fällt mit steigendem Druck; aber sie ist nahezu unabhängig von der Stromdichte. So ergab z. B. ein Quecksilberlichtbogen bei Stromstärken von 0,1 bis 5 A in einem Rohr von 3 cm Durchmesser Elektronentemperaturen von etwa 30000^0 bei einem Quecksilberdampfdruck von 1 dyn cm^2, während die Temperatur bei 5 dyn/cm^2 auf 20000^0 und bei 33 dyn/cm^2 auf 10000^0 fiel. Die Temperatur des Quecksilberdampfes selbst war aber gewiß nicht höher als einige Grade über der Temperatur der Gefäßwand.

Es wurden auch einige Messungen über die Geschwindigkeitsverteilung der positiven Ionen angestellt, und dabei hat sich ergeben, daß diese eine Maxwellsche Verteilung zeigen entsprechend einer Temperatur T_p,

die beträchtlich niedriger (nur etwa halb so hoch) ist als die der Elektronen.

Wir dürfen daher annehmen, daß unser ideales, gleichmäßig ionisiertes Gas im wesentlichen aus einer homogenen Mischung besteht, die in der Volumeneinheit n_e Elektronen von der Temperatur T_e und eine gleiche Zahl n_p von positiven Ionen von der Temperatur T_p enthält*.

Nach der kinetischen Gastheorie ist die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen

$$v_e = \sqrt{\frac{8\,k T_e}{\pi m_e}}, \tag{1}$$

wo $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ erg/grad die Boltzmannsche Konstante und $m_e = 9{,}0 \cdot 10^{-28}$ g die Masse des Elektrons ist. Eine entsprechende Gleichung kann zur Berechnung der mittleren Geschwindigkeit der positiven Ionen dienen.

Wir betrachten jetzt einen ebenen Querschnitt durch das ionisierte Gas. Eine gewisse Anzahl Elektronen, entsprechend einer ungerichteten Stromdichte J_e, tritt infolge der thermischen Bewegung der Elektronen in 1 sec durch die Flächeneinheit dieses Querschnitts von der einen Seite auf die andere, und eine gleiche Anzahl tritt durch sie in der entgegengesetzten Richtung hindurch. Der Wert von J_e ist gegeben durch

$$J_e = \tfrac{1}{4} n_e v_e e, \tag{2}$$

wobei e die Ladung der Elektronen ist. Eine entsprechende Gleichung gilt für J_p, v_p und n_p. J_e und J_p stehen also im Verhältnis

$$\frac{J_e}{J_p} = \frac{n_e}{n_p}\sqrt{\frac{T_e}{T_p} \cdot \frac{m_p}{m_e}}. \tag{3}$$

Da (bei Abwesenheit negativer Ionen) $n_e = n_p$ ist, und T_e und T_p von der gleichen Größenordnung sind, so ist dieses Verhältnis der Wurzel aus dem Massenverhältnis der Ladungsträger ungefähr proportional. So muß für Quecksilberdampf J_e etwa 600 mal so groß sein wie J_p.

Im Falle der gewöhnlichen positiven Säule, wie derjenigen des Quecksilberbogens in einem Entladungsrohr, wird sich dieser ungerichteten Elektronenstromdichte J_e eine gerichtete Stromdichte J_x überlagern, welche die tatsächliche durchschnittliche Dichte des durch den Querschnitt fließenden Stromes darstellt. Wir werden sehen, daß das Verhältnis J_e/J_x

* Falls auch negative Ionen vorhanden sind, haben wir zu setzen: $n_p = n_e + n_n$, wobei n_n die Konzentration der negativen Ionen ist.

für viele Erscheinungen bei den Glimmentladungen ein Faktor von großer Bedeutung ist.

Die Verhältnisse an den Grenzen des gleichmäßig ionisierten Gases sind von denen im Innern sehr verschieden und erfordern eine sorgfältige Untersuchung. Zu diesem Zweck wollen wir annehmen, daß wir in ein solches Gas eine große, leitende ebene Fläche einführen, die wir Auffangelektrode nennen wollen und die wir gegenüber dem gleichförmig ionisierten Gas auf einem Potential V halten. Wir wollen jetzt die Elektronen- und Ionenströme betrachten, die diese Auffangelektrode erreichen können.

Ist die Elektrode hoch negativ aufgeladen, so treibt sie alle Elektronen aus ihrer Umgebung fort, sammelt aber alle positiven Ionen, die sich auf sie zu bewegen. So umgibt sie sich mit einer Schicht positiver Ionen, mit einem Bereich, der eine nur von positiven Ionen herrührende Raumladung besitzt, aber keine Elektronen enthält. Das ganze Potentialgefälle zwischen dem ionisierten Gas und der Auffangelektrode konzentriert sich in dieser Schicht. Die Schicht wird so dick, daß die in ihr befindliche positive Raumladung gleich der negativen Ladung auf der Elektrode ist, und daher erstreckt sich das Feld der Elektrode nicht über die äußere Begrenzung dieser Schicht hinaus. Wenn man die thermische Energie der Ionen und Elektronen gegenüber der Energie, die ein Ion beim Durchgang durch die Schicht gewinnt, vernachlässigen kann, ist die äußere Begrenzung der Schicht scharf, und alle positiven Ionen, welche die Begrenzung erreichen, durchfallen frei das Schichtpotential V. Dabei ist angenommen, daß die Schichtdicke klein ist gegenüber der freien Weglänge der Elektronen. Die Stromdichte der auf diese Weise eingefangenen Ionen ist daher gleich J_p und von der Spannung V unabhängig.

Die Bedingungen, welche die Potentialverteilung in der Schicht beherrschen, sind denen genau gleich, welche im Hochvakuum für den Elektronenstrom zwischen einer Glühkathode und einer ihr parallelen ebenen Anode gelten. Der Stromdichte ist in diesem letzteren Falle durch die Raumladung eine Grenze gesetzt, und sie kann aus der Poissonschen Gleichung berechnet werden. Dabei wird als Grenzbedingung angenommen, daß die Elektronen die Kathode ohne merkliche Geschwindigkeit verlassen, und daß der Potentialgradient an der Kathodenoberfläche vernachlässigt werden kann. Es ergibt sich dann die folgende Raumladungsgleichung, die ebenfalls für einen Strom positiver Ionen gilt:

$$J = \frac{2{,}33 \, . \, 10^{-6} V^{3/2}}{x^2 \sqrt{\frac{m}{m_e}}}, \tag{4}$$

wobei J die Stromdichte in A/cm^2, V das beschleunigende Potential der Anode in Volt, x der Abstand zwischen Anode und Kathode in Zentimetern, m die Masse der Elektrizitätsträger und m_e die der Elektronen ist.

Entsprechend sehen wir im Falle der Schicht positiver Ionen in einem ionisierten Gas, daß — bei Vernachlässigung der thermischen Energie — die Ionen die äußere Begrenzung ohne merkliche Geschwindigkeit passieren, und daß ferner an dieser Grenze der Schicht kein ins Gewicht fallendes Feld herrscht.

Daher können wir, wenn wir in Gleichung (4) die beobachteten Stromdichten der Ionen einführen, die die Auffangelektrode erreichen, und für m die Masse der Ionen einsetzen, die Dicke x der positiven Schicht berechnen. Man sieht, daß die Schichtdicke proportional $V^{3/4}$ wächst und der Wurzel aus der mittleren Stromdichte umgekehrt proportional ist. Bei einem Quecksilberbogen von 2 A in einem Rohr von 3 cm Durchmesser bei einem Dampfdruck von 33 dyn/cm² (der Sättigung bei 60° entsprechend) ergab sich J_p gleich 0,71 mA/cm², und bei einer Spannung der Auffangelektrode von — 38 Volt war $x = 0{,}04$ cm. Bei — 1200 Volt an der Auffangelektrode wurde bei einem Quecksilberbogen von 4 A und einem Druck von 8 dyn/cm² eine Schichtdicke von 0,4 cm ermittelt. Bei Anwendung eines sehr schwachen Entladungsstromes, nämlich von 3 mA, betrug die Schichtdicke 0,8 cm in Quecksilberdampf von einem Druck von 8 dyn/cm² bei einem Potential der Auffangelektrode von nur — 30 Volt.

Bei mäßig tiefen Drucken ist in Quecksilberdampf (und auch in anderen Gasen) diese Schicht positiver Ionen deutlich zu erkennen — etwa in der Art wie der Crookessche Dunkelraum an einer Kathode —, so daß durch geeignete Experimente die Schichtdicke direkt gemessen werden kann. Es ergibt sich, daß die tatsächliche Dicke und ihre Abhängigkeit von Spannung und Stromdichte durch Gleichung (4) genau wiedergegeben werden.

Bei niedrigem Potential der Auffangelektrode darf man die thermische Energie der Elektronen und Ionen nicht mehr vernachlässigen. Die äußere Begrenzung wird weniger scharf, und Gleichung (4) ist nicht mehr streng gültig. Aber im übrigen sind die Erscheinungen im wesentlichen im Einklang mit der hier entwickelten Theorie. Bei den höheren Drucken, die für eine selbständige Entladung erforderlich sind und bei denen die freie Weglänge der Elektronen kleiner ist als die Schichtdicke, muß Gleichung (4) durch eine andere Gleichung ersetzt werden, bei deren Ableitung der Einfluß von Zusammenstößen auf die Elektronengeschwindigkeit berücksichtigt

ist. Das Wesen des Crookesschen Dunkelraumes ist in der Hauptsache das gleiche wie das unserer positiven Schichten, doch ist Gleichung (4) nicht anwendbar, einerseits aus dem eben angegebenen Grunde, dann aber auch, weil die Raumladung durch diejenigen Elektronen und Ionen merklich beeinflußt wird, die innerhalb der Schicht durch Zusammenstöße gebildet werden.

Wird die Auffangelektrode gegenüber dem ionisierten Gase statt negativ positiv aufgeladen, so erfahren die positiven Ionen eine Abstoßung, die Elektronen eine Anziehung, so daß sich eine Elektronenschicht ausbildet, deren Dicke wiederum durch die Raumladung bedingt wird. Die zur Auffangelektrode fließende Elektronenstromdichte ist indessen mehrere hundertmal größer als die der bisher betrachteten Ionenströme, so daß die Bedingungen innerhalb der Entladung beträchtlich verändert sind, es sei denn, man verwende eine Auffangelektrode von ziemlich kleiner Fläche. Da J_e/J_p ungefähr proportional $\sqrt{m_p/m_e}$ ist, so folgt aus Gleichung (4), daß die Dicke der Elektronenschichten unter gleichen Entladungsbedingungen derjenigen der positiven Ionenschichten etwa gleich ist. Auch die Elektronenschichten sind mit dem Auge zu erkennen, aber sie sind nicht vollkommen dunkel. Erhöht man das Potential der Auffangelektrode auf etwa 10 Volt über das Potential des Gasraumes, so tritt Ionisation und Erregung des Gases in der Nähe der Oberfläche der Auffangelektrode ein, so daß eine dünne, leuchtende Haut (oder anodisches Glimmlicht) erscheint, die mit steigendem Potential schnell an Dicke zunimmt. Ist indessen der Druck so niedrig, daß die Zahl der auf diese Weise erzeugten Ionen kleiner ist als etwa $^1/_{1000}$ der Zahl der primären Elektronen, so werden sie die Raumladung und den Strom nicht wesentlich beeinflussen. Wenn aber infolge Erhöhung der Spannung oder des Drucks die Zahl der Ionen z. B. in Hg-Dampf $^1/_{600}$ (d. i. $\sqrt{m_e/m_p}$) der Elektronenzahl übersteigt, so wird die Raumladung neutralisiert und die Stromstärke wächst plötzlich ins Unendliche. Bei niederem Druck und bei Verwendung kleiner Elektroden kann der Anodenfall bis zu 100 Volt gesteigert werden. ehe dieser Durchbruch erfolgt. Bei höheren Drucken jedoch kann er bereits bei einigen Volt eintreten.

Bisher haben wir nur Auffangelektroden betrachtet, die große ebene Flächen haben. In jedem Falle war der von ihnen aufgenommene Strom durch den Betrag an Ladungsträgern begrenzt, der die äußere Begrenzung der Schicht erreichte. Diese äußere Begrenzung hat man als die eigentlich wirksame Auffangfläche anzusehen. Wenn bei wirklichen Versuchen ebene Auffangelektroden benutzt werden, so haben sie notwendig

eine beschränkte Größe. Am Rande der Elektrode erstreckt sich die Schicht um die Elektrode herum, so daß die Oberfläche der Schicht, also die wirksame Auffangfläche, größer ist als die Oberfläche der Auffangelektrode. Ist z. B. die Elektrode eine Kreisscheibe von 2 cm Durchmesser, und hat die Schicht eine Dicke von 0,1 cm, so entspricht die wirksame Auffangfläche einer Scheibe von rund 2,2 cm Durchmesser. Wird die Spannung der Auffangelektrode auf das 2,5 fache gesteigert, so verdoppelt sich die Schichtdicke, und die Auffangfläche wird etwa gleich derjenigen einer Scheibe von 2,4 cm Durchmesser. Infolge dieser Randwirkung wächst der aufgefangene Strom langsam mit der Spannung, es sei denn, daß die Schichtdicke gegen die Dimensionen der ebenen Elektrode vernachlässigt werden kann. Versuche zeigen, daß diese Randwirkung vorhanden ist, und daß sie in ihrer Größe unserer Theorie entspricht.

Man umgeht die Notwendigkeit dieser Randkorrektion, selbst bei verhältnismäßig dicken Schichten, wenn man eine kleine scheibenförmige Auffangelektrode mit einem möglichst dicht anschließenden und auf gleichem Potential gehaltenen Schutzring umgibt.

Bei Verwendung einer solchen Elektrode sind die positiven Ionenströme mit einem hohen Grade von Genauigkeit unabhängig von der Spannung, sogar bei Spannungen über 1000 Volt. Dies beweist, daß der Aufprall positiver Ionen auf die Elektrode aus ihr nur eine verschwindende Zahl von Elektronen auslöst.

An Stelle von ebenen Auffangelektroden können auch zylindrische Drähte oder Kugeln benutzt werden. Die Schichtdicke kann aus der Raumladungsgleichung sowohl für Zylinder wie für Kugeln berechnet werden. Wird der Strom i von einem Draht vom Radius r und der Länge l cm aufgenommen, so gilt:

$$i = \frac{1{,}47 \, . \, 10^{-6} \, V^{3/2} \, l}{\sqrt{\frac{m}{m_e}} \, r \, \beta^2}, \tag{5}$$

wobei β eine bekannte Funktion* von a/r und a der Radius der Schicht ist. Bei Steigerung der Spannung wächst der Strom proportional a. Aus der Stromdichte an der Schichtgrenze ergibt sich J_e bzw. J_p, und die so gefundenen Versuchsergebnisse stimmen mit den bei einer ebenen Elektrode gefundenen gut überein.

* I. Langmuir und K. B. Blodgett, Phys. Rev. **22**, 347, 1923.

Bei kleinen Stromdichten und hohen Elektrodenpotentialen, ganz besonders wenn der Auffangdraht kleinen Durchmesser hat, wird der Radius der Schicht so viel größer als der des Drahtes, daß eine beträchtliche Anzahl der in die Schicht eindringenden Ionen (oder Elektronen) innerhalb der Schicht Bahnen beschreiben kann, die sie wieder aus der Schicht herausführen.

Es sei V_r die (in Volt gemessene) Radialkomponente der Energie eines Ions beim Eintritt in die Schicht und V_t ihre Tangentialkomponente (in einer Ebene senkrecht zur Zylinderachse). Dann folgt aus dem Satz von der Erhaltung des Drehimpulses, daß nur diejenigen Ionen die Auffangelektrode erreichen können, für die die Bedingung gilt:

$$V_t < \frac{(V_r + V)\, r^2}{a^2 - r^2}. \tag{6}$$

Gehorchen daher die Ionen beim Eintritt in die Schicht dem Maxwellschen Verteilungsgesetz, so sind wir in der Lage zu berechnen, wie viele Ionen die Auffangelektrode erreichen können. Die strenge Lösung* dieses Problems lautet

$$i = A J \left\{ \varepsilon^{\eta} f\left(\sqrt{\eta + \varphi}\right) + \frac{a}{r}\left[1 - f\left(\sqrt{\varphi}\right)\right] \right\}. \tag{7}$$

Hierin bedeutet A die Fläche der Auffangelektrode, J die mittlere Stromdichte in dem ionisierten Gas. Ferner ist

$$\eta = \frac{Ve}{kT} \quad \text{und} \quad \varphi = \eta \, \frac{r^2}{a^2 - r^2},$$

f ist die Fehlerfunktion und definiert durch

$$f(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \varepsilon^{-y^2} dy$$

(ε = Basis des nat. Logarithmensystems).

Sind η und a/r sehr groß gegen 1, so kann man Gleichung (7) durch ihre Näherung

$$i = \frac{2 a J}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Ve}{kT} + 1} \tag{8}$$

ersetzen.

---

* Mottsmith und Langmuir, Phys. Rev. 28, 727, 1926.

Benutzen wir also als Auffangelektrode einen Draht von kleinem Durchmesser und tragen das Quadrat der Ionenströme gegen die Spannung der Elektrode auf, so müssen wir eine Gerade erhalten, deren Neigung gegen die Abszisse wir S nennen wollen. Dabei ist zu bemerken, daß wir zur Bestimmung von S den wirklichen Wert des Potentials des ionisierten Gases nicht zu kennen brauchen.

Durch Kombination der Gleichungen (1), (2) und (8) können wir die Temperatur eliminieren und erhalten dann für die Zahl n der Elektrizitätsträger in der Volumeneinheit die Gleichung

$$n = \frac{\pi}{\sqrt{2\frac{e}{m}}} \frac{\sqrt{S}}{A e} = 3{,}32 \,.\, 10^{11} \frac{\sqrt{S}}{A} \sqrt{\frac{m}{m_e}}. \quad (9)$$

Die genannte Gerade schneidet die Ordinatenachse bei dem Potential $-kT/e = -T/11\,600$ Volt. Als Nullpunkt des Elektrodenpotentials wählt man gewöhnlich irgend ein bequemes, aber willkürliches Potential. Durch Addition von $T/11\,600$ Volt zu dem beobachteten Potential des Schnittpunktes erhalten wir also das wahre Potential des ionisierten Gases, eine Größe, deren genaue Messung, wie wir sehen werden, sonst im allgemeinen schwierig, wenn nicht unmöglich war.

Eine andere Methode zur Berechnung von n_e oder n_p aus experimentellen Daten beruht auf der Gleichung

$$n = \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot \frac{J}{e} = 4{,}03 \,.\, 10^{18} \frac{J}{\sqrt{T}} \sqrt{\frac{m}{m_e}}, \quad (10)$$

die aus Gleichung (1) und (2) abgeleitet ist. Die Stromdichte J kann gemessen werden, und zwar sowohl unter Verwendung ebener wie zylindrischer Elektroden, welch letztere aber so zu bemessen sind, daß die aufgefangenen Ströme nicht dadurch begrenzt werden, daß die Elektrizitätsträger die Elektrode auf gekrümmten Bahnen umkreisen.

Bisher hat sich unsere Theorie der Auffangelektroden nur auf den Fall bezogen, daß die Elektrode auf die Elektrizitätsträger eine beschleunigende Kraft ausübt. Bei der Betrachtung einer negativ geladenen Elektrode haben wir angenommen, daß die Feldstärke ausreichte, um zu verhindern, daß eine merkliche Zahl von Elektronen die Elektrode erreichte. Nunmehr wollen wir den Elektronenstrom betrachten, der eine negativ geladene Elektrode erreicht, welche nur diejenigen Elektronen abzustoßen vermag, die sich mit kleiner Geschwindigkeit auf sie zu bewegen. In diesem Falle eines verzögernden Feldes können wir den eine Auffang-

elektrode von beliebiger Form (ausgenommen solche mit konkaver Fläche) erreichenden Strom aus der Gleichung

$$i = A J_e \varepsilon^{\frac{Ve}{kT_e}} \tag{11}$$

berechnen.

Diese Gleichung kann unmittelbar aus der Boltzmannschen Gleichung berechnet werden, denn die Wirkung eines verzögernden Feldes besteht nur in einer Verminderung der Elektronenkonzentration, nicht in einer Änderung ihrer Geschwindigkeitsverteilung. Es ist anzumerken, daß die durch Gleichung (11) gegebene Abhängigkeit der Stromstärke von der angelegten Spannung nur dann gilt, wenn Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung besteht.

Versuche mit ebenen, zylindrischen und kugelförmigen Elektroden in gleichmäßig ionisierten Gasen bei tiefen Drucken ergeben, daß bei verzögerndem Potential die Logarithmen der Elektronenströme sich linear mit dem Elektrodenpotential ändern, und zwar über einen Bereich von Stromstärken, die im Verhältnis 1 : 100000 stehen können. Dies beweist, daß tatsächlich Maxwellsche Verteilung besteht. Die Neigung der halblogarithmischen Kurve, welche $e/kT_e = 11600/T_e$ beträgt, gibt uns ein Mittel zur Berechnung der Elektronentemperatur an die Hand. Die auf diese Weise gefundenen Werte sind von Größe und Gestalt der Elektrode unabhängig.

Die für die Beziehung zwischen Elektrodenstrom und Spannung geltenden Gesetzmäßigkeiten sind völlig verschieden, je nachdem es sich um ein beschleunigendes oder ein verzögerndes Feld handelt. Daher ist, unabhängig von der Elektrodenform, die halblogarithmische Strom-Spannungskurve nur bei verzögerndem Felde eine Gerade. Ein Knick, d. h. eine plötzliche Änderung der Neigung, tritt in dem Augenblick ein, wo sich die Elektrode auf dem Potential des Gasraumes befindet. Diese Methode zur Messung des Potentials eines ionisierten Gases ist äußerst bequem und liefert Ergebnisse, die meist innerhalb von 1 bis 2 Volt genau sind. Die so gewonnenen Werte stimmen im allgemeinen mit denen überein, die die erste Methode liefert, nämlich derjenigen, bei der der Schnittpunkt der i^2-Kurve ermittelt wird.

Diese beiden Methoden zur Messung des Raumpotentials werden noch von einer dritten kontrolliert, die zwar weniger bequem ist, aber den Vorzug hat, auch dann noch anwendbar zu sein, wenn die Geschwindigkeitsverteilung dem Maxwellschen Gesetz nicht entspricht. Diese Methode

beruht auf der Verwendung einer Auffangelektrode in Gestalt eines Glühdrahtes. Ist der Draht gegenüber dem umgebenden Gas positiv geladen, so wird der von ihm fort oder auf ihn hin fließende Strom nicht von seiner Temperatur abhängen. Ist er aber negativ geladen, so werden von ihm Elektronen ausgehen, wenn er auf ausreichend hohe Temperatur gebracht wird. Bei den praktischen Versuchen wird die Strom-Spannungscharakteristik der Elektrode bei zwei Temperaturen bestimmt: eine, bei der nur sehr wenige Elektronen ausgesandt werden, eine zweite, bei der die Elektronenemission mit dem Ionen- oder Elektronenstrom vergleichbar ist, der von dem ionisierten Gas herkommt. Das Potential des Gasraumes ist dann dasjenige, bei dem sich die beiden Kurven voneinander trennen. Indem man die beiden Temperaturen so wählt, daß sie einigermaßen dicht beieinander liegen, vermeidet man weitgehend die vom Potentialgradienten längs des Glühdrahts herrührenden Störungen.

Diese Methoden zur Messung der Potentiale in ionisierten Gasen haben einige ziemlich unerwartete Tatsachen enthüllt. Man findet, daß im Faradayschen Dunkelraum oft eine Umkehrung des Potentialgefälles eintritt, und daß bei Anoden mit großer Oberfläche der Anodenfall gewöhnlich negativ ist. Sorgfältige Untersuchungen haben gezeigt, daß der wichtigste Faktor bei diesen Erscheinungen das Verhältnis des ungerichteten Stromes zum Konvektionsstrom, J_e/J_x, ist.

Wir betrachten einen Fall, in dem die Dichte J_e des ungerichteten Elektronenstromes 3 A/cm^2 und die Dichte J_x des gerichteten Stromes 1 A/cm^2 beträgt. Dann geht durch eine zur Rohrachse senkrechte Ebene ein Elektronenstrom von 3,5 A/cm^2 in Richtung auf die Anode, und ein Strom von 2,5 A/cm^2 fließt in der entgegengesetzten Richtung. Eine Anode, die den ganzen Querschnitt des Rohres ausfüllt, kann nur den gerichteten Strom von 1 A/cm^2 auffangen. Sie muß deshalb so hoch negativ aufgeladen sein, daß sie $^5/_7$ der Elektronen, die auf sie zulaufen, abstößt (negativer Anodenfall). Beträgt dagegen die Anodenfläche nur $^2/_7$ des Rohrquerschnitts, so nimmt sie von selbst die richtige Zahl von Elektronen auf, um den gerichteten Strom zu liefern, es wird also kein Anodenfall bestehen. Ist die Anodenfläche noch kleiner, so wird sich ein positiver Anodenfall ausbilden, und die äußere Begrenzung der so entstehenden Elektronenschicht wird zur eigentlichen wirksamen Auffangfläche. Das Anodenpotential muß bis zu einem solchen Betrage ansteigen, daß die wirksame Schichtfläche gleich $^2/_7$ des Rohrquerschnitts wird. Bei Anoden, die klein sind gegen den Rohrquerschnitt, oder wo aus sonstigen Gründen J_e/J_x in der Nähe der Anode klein ist, muß der

Anodenfall wachsen, bis die Ionisation so stark geworden ist, daß die anodische Schicht zusammenbricht. Dann tritt an der Anode eine kugelförmige oder sonstwie scharf umgrenzte Glimmerscheinung auf, innerhalb derer die Leitfähigkeit hoch ist. Die äußere Begrenzung dieser Glimmerscheinung wird die wirksame Auffangfläche, und diese Fläche wird im angenommenen Falle gleich $^2/_7$ des Rohrquerschnitts sein.

Ähnliche Erscheinungen treten an jeder Stelle auf, wo sich der Rohrquerschnitt plötzlich ändert. In Einschnürungen des Rohres sind die Werte von J_e und J_x viel größer als an den weiten Stellen. Daher bildet sich an der der Kathode zugewandten Seite einer Einschnürung ein scharf umgrenztes Glimmlicht aus, dessen Begrenzung die wirksame Auffangfläche für die zur Aufrechterhaltung des gerichteten Stromes erforderlichen Elektronen darstellt. Auf der der Anode zugekehrten Seite der Einschnürung bewirkt die Diffusion der Elektronen eine Umkehrung des Potentialgefälles und erzeugt einen Faradayschen Dunkelraum, einen Bereich, in dem J_e/J_x abnorm groß ist. In einigem Abstande auf die Anode zu, wo dieses Verhältnis auf seinen normalen Wert gefallen ist, beginnt wieder die positive Säule.

Diese Vorstellungen können auch dazu dienen, die Erscheinung des Kathodenflecks beim Quecksilberlichtbogen zu erklären. Die Stromdichte von mehreren 1000 A/cm^2, deren Träger zu einem beträchtlichen Teil positive Ionen sind, entspricht nach den Raumladungsgleichungen einer Schichtdicke von etwa 10^{-6} cm und einem Potentialgradienten von Millionen von Volt/cm. Ein so starkes, auf winzige Raumteile konzentriertes Feld, durch das Quecksilber infolge der elektrostatischen Kräfte aus einer Quecksilberoberfläche hochgezogen wird, ist ausreichend, um Elektronen aus dem kalten Quecksilber, dessen Temperatur 300 bis 400° C nicht überschreiten kann, herauszuziehen. Diese Elektronen haben am Kathodenfleck bei dem hohen Druck des Quecksilberdampfes (mehr als 1 Atm.) eine freie Weglänge von der gleichen Größenordnung wie die Schichtdicke und erzeugen so die notwendige intensive Ionisation unmittelbar an der Oberfläche. Um den Bogen zu zünden, ist ein hohes Potentialgefälle und eine hohe Stromdichte erforderlich. Man erkennt ohne weiteres, weshalb die Bildung des Kathodenflecks ein unstetiger Vorgang ist, und weshalb man an solchen Kathoden keine Ströme unterhalb etwa 1 A aufrechterhalten kann. Diese Theorie erklärt auch die Hauptzüge der sogenannten Rückzündungserscheinungen, die bei Quecksilberdampfgleichrichtern bei hohen Spannungen auftreten können, wenn Quecksilbertropfen mit einer negativ geladenen „Anode“ aus Eisen in

Berührung kommen, oder wenn sauerstoffhaltige Gase in der Apparatur anwesend sind. Im letzteren Falle bildet sich an der Anodenoberfläche eine halbisolierende Oxydhaut, die durch positive Ionen aus dem ionisierten Gas aufgeladen wird, und der Zusammenbruch dieser Oxydhaut, die wie ein geladener Kondensator wirkt, liefert den hohen Potentialgradienten und die hohe örtliche Stromdichte, die nötig sind, um den Kathodenfleck zum Entstehen zu bringen.

Wir haben gesehen, daß die Elektronenstromdichte J_e viel größer ist als die Stromdichte J_p der positiven Ionen. Bei Quecksilberdampf beträgt ihr Verhältnis im Mittel 400 : 1. Daher werden die Rohrwandungen oder irgend eine isolierte oder freie ebene Elektrode sich auf ein so hohes negatives Potential aufladen, daß $^{399}/_{400}$ der einfallenden Elektronen zurückgeworfen werden. Aus Gleichung (11) oder der Boltzmannschen Gleichung kann man berechnen, daß dieses Potential gleich $T_e/11\,600 \,.\, \log 400$ oder $T_e/2200$ Volt betragen muß. Da die Elektronentemperaturen sich zwischen 3000° und etwa 80 000° bewegen, so erkennt man, daß Elektroden und Rohrwandungen negative Potentiale zwischen rund 1,5 und 40 Volt haben können. Zylindrische Elektroden von verschiedenem Durchmesser nehmen verschieden hohe Potentiale an, die auch von der Stärke der Ionisation abhängen. Man sieht daher ohne weiteres ein, daß gewöhnliche Sonden ein ganz unzuverlässiges Mittel zur Bestimmung der wirklichen Potentiale im Gasraum sind.

Infolge der negativen Wandladungen werden die in der Entladung befindlichen Elektronen von den Wänden wie von ebenen Spiegeln reflektiert, während die positiven Ionen so schnell aus der Entladung herausgezogen werden, wie sie sich gegen die Wand bewegen können. Die auf diese Weise an die Wände transportierte und bei der Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen frei werdende Energie bildet einen beträchtlichen Bruchteil der ganzen Entladungsenergie und erklärt die Änderung des Potentialgradienten mit der Rohrweite. Die Tatsache, daß die Ionen einen höheren Betrag an Bewegungsgröße auf die Wände übertragen als die Elektronen, liefert die Erklärung für den Druckeffekt, der darin besteht, daß der Gasdruck an der Anode ein wenig größer ist als an der Kathode *.

Ein charakteristischer Zug der vorstehenden Theorie der Gasentladung ist die durch die Versuche gut gestützte Annahme, daß im allgemeinen verhältnismäßig starke ungerichtete Ströme von Elektronen

* I. P. Langmuir, Journ. Franklin Inst. **196**, 751, 1923.



und Ionen vorhanden sind, die sich gemäß dem Maxwellschen Gesetz bewegen. Es erhebt sich daher die interessante Frage, was für ein Mechanismus es denn ist, der diese Maxwellsche Verteilung zustande bringt.

Da die Elektronentemperaturen T_e von der Entladungsstromstärke unabhängig sind, so können offenbar die Elektronen nicht in thermischem Gleichgewicht mit den Gasmolekülen sein. Tatsächlich kann auch der Zusammenstoß von Elektronen mit den Atomen in einem Quecksilberbogen bei niedrigem Druck die Temperatur der Atome nur um wenige Grade über die der Rohrwandungen steigern.

Als Beispiel betrachten wir einen Quecksilberbogen von 4 A in einem Rohr von 3 cm Durchmesser, das Quecksilberdampf von einem Druck von 1 dyn/cm² (bei 16° gesättigt) enthält. Die etwa 30 000° betragende Elektronentemperatur entspricht einer mittleren Elektronenenergie von 3,9 Volt. Diese Energie rührt natürlich ursprünglich von dem Potentialgradienten im Rohr her, der 0,24 Volt/cm beträgt. Ein Elektron könnte diese mittlere Energie auf einem Wege von 16 cm längs der Rohrachse gewinnen. Da verschiedene unabhängige direkte Methoden dafür zeugen, daß die freie Weglänge der Elektronen in Quecksilberdampf von diesem Druck etwa 30 cm beträgt, besteht keine Schwierigkeit bezüglich der mittleren Elektronengeschwindigkeit. Indessen zeigen Messungen mit Auffangelektroden, daß im Bogen Elektronen vorhanden sind mit Geschwindigkeiten von 20 und sogar 25 Volt, und zwar in der dem Maxwellschen Gesetz entsprechenden Konzentration. Bei noch tieferen Quecksilberdampfdrucken findet man sogar noch Elektronen von 40 Volt Geschwindigkeit. Diese Elektronengeschwindigkeiten sind weit höher, als sie die Elektronen beim Durchlaufen des ganzen Potentialgefälles von der Kathode bis in die Nähe der Auffangelektrode hätten erlangen können. Mit anderen Worten, man findet, daß Elektronen aus dem Lichtbogen an eine Auffangelektrode gelangen, deren Potential bedeutend höhere negative Werte hat als die Entladungskathode. Wie kommt es, daß die Elektronen so hohe Geschwindigkeiten erlangen?

Das Bestehen einer Maxwellschen Verteilung erscheint besonders bemerkenswert, wenn man bedenkt, daß die Rohrwandungen beständig eine diese Verteilung störende Wirkung ausüben, indem sie nämlich eine Auslese und Aussonderung derjenigen Elektronen verursachen, die die höchsten Geschwindigkeiten haben. In dem von uns gewählten Beispiel befinden sich die Rohrwandungen auf einem negativen Potential von 14 Volt gegenüber dem benachbarten ionisierten Gas. Diejenigen

Elektronen, deren Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Wandfläche 14 Volt übersteigt, können durch die Ionenschicht hindurchdringen und die Glaswand erreichen, wo sie sich mit den positiven Ionen vereinigen, die auf die Wand zuströmen. Elektronen von kleinerer Geschwindigkeit werden in der Ionenschicht elastisch in das Entladungsfeld zurückreflektiert.

Wir betrachten eine Auffangelektrode, die so geformt ist, daß sie sich der Glaswand des Rohres anschmiegt. Da der Rohrdurchmesser nur etwa $^1/_{10}$ der freien Weglänge beträgt, so wissen wir, daß 90% der Elektronen, die die Elektrode erreichen können, von der gegenüberliegenden Glaswandung elastisch reflektiert worden sind, seitdem sie ihren letzten Zusammenstoß mit einem Gasmolekül erlitten haben. Die halblogarithmische Strom-Spannungskurve, die man mit einer solchen Auffangelektrode aufnimmt, zeigt indessen keine Spur eines Knicks bei der Spannung, die derjenigen der gegenüberliegenden Glaswand entspricht. Dies beweist, daß die Maxwellsche Verteilung, die an der gegenüberliegenden Wand zerstört wurde, sich auf einem Elektronenwege von nur 3 cm wieder herstellt. Es wurden Versuche angestellt mit Quecksilberdampf in Entladungsröhren mit verschiebbaren Auffangelektroden, die in jeden gewünschten Abstand von Metallflächen, die auf bekannten Potentialen gehalten wurden, gebracht werden konnten, und diese Versuche haben erwiesen, daß sich die Maxwellsche Verteilung auf einer Strecke, die beträchtlich kleiner ist als 1 cm, wieder ausbildet. Ist aber die Stromstärke im Lichtbogen nicht von der Größenordnung einiger A, sondern nur weniger mA, so tritt der erwartete Knick in der halblogarithmischen Kurve auf, und zwar bei einem Potential, das demjenigen der der Elektrode gegenüberliegenden Wandung entspricht. Es versagt also der für die Maxwellsche Verteilung verantwortliche Mechanismus bei sehr kleinen Stromdichten.

Bei Kenntnis der Dichte und der Temperatur der Elektronen sollte man in der Lage sein, bei gegebener Stromdichte mit Hilfe der Langevinschen Gleichung für die Elektronenbeweglichkeit den Potentialgradienten zu berechnen, wenn die freie Weglänge der Elektronen bekannt ist. Oder umgekehrt sollte man aus dem beobachteten Potentialgradienten die Weglänge berechnen können. Die auf diese Weise für Elektronen im Quecksilberbogen berechneten Weglängen sind durchweg zu klein; sie betragen nur etwa $^1/_{10}$ dessen, was man mit anderen Methoden mittelt.

So sind wir im Besitze zweier verschiedener Hinweise, daß die Elektronen in einem Lichtbogen in der Zeit zwischen zwei Zusammen-

stößen mit Atomen, Ionen oder Elektronen zahlreiche Änderungen ihrer Bewegungsgröße erleiden.

Zur eingehenderen Untersuchung dieser Erscheinungen wurde in den verflossenen Jahren eine sehr große Zahl von Versuchen angestellt. Die Methode bestand im Prinzip darin, daß man in einem ionisierten Gas einen Strahl von Elektronen erzeugte, die anfänglich alle die gleiche Geschwindigkeit hatten, und daß man die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in diesem Strahle nach Zurücklegung eines bestimmten Weges durch das Gas maß.

Der Elektronenstrahl wurde so erzeugt, daß in einem gleichmäßig ionisierten Gas von niedrigem Druck eine zylindrische Elektrode aus Wolframdraht geheizt und auf einem gegebenen negativen Potential (— 30 bis — 100 Volt gegenüber dem Gasraum) gehalten wurde. Der Draht umgibt sich mit einer koaxialen, zylindrischen Schicht von positiven Ionen von geringer Dicke, in welcher die von dem Draht ausgehenden Elektronen beschleunigt werden. Jenseits der Schicht bewegen sich die Elektronen durch das verhältnismäßig feldfreie Gas in genau radialen Richtungen vom Draht fort, und zwar mit konstanter Geschwindigkeit, bis sie mit einem Gasmolekül zusammenstoßen oder der Wirkung derjenigen Kräfte unterliegen, die die Änderungen ihrer Bewegungsgröße bewirken, welche wir zu untersuchen wünschen.

Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Strahle wird auf die Weise untersucht, daß man in den Strahl eine Auffangelektrode bringt, deren Fläche entweder senkrecht zur Richtung der noch unabgelenkten Elektronen im Strahle steht, oder so, daß die Elektronen sie unter einem bekannten Einfallswinkel treffen. Hierzu diente in einigen Fällen ein großer metallischer, mit dem Draht koaxialer Zylinder; in anderen Fällen wurde eine kleine, auf der Rückseite mit Glimmer bedeckte Scheibenelektrode so in einigem Abstand vom Draht angebracht, daß ihre Fläche senkrecht zu den Elektronenbahnen stand. Bei vielen Versuchen wurde diese Elektrode zur Vermeidung der Randwirkungen mit einem Schutzring versehen.

Daß die mit dieser Elektrode gewonnenen Strom-Spannungskurven wirklich eine genaue Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen gestatten, wird eindeutig durch solche Versuche bewiesen, bei denen die Kathode Elektronenströme von 5 mA oder darunter aussendet. Bei Aufladung der Auffangelektrode auf Potentiale, die mehr als 1 oder 2 Volt unter dem Kathodenpotential liegen, werden nur

positive Ionen aufgefangen. Diese Ströme sind praktisch unabhängig von der Spannung der Auffangelektrode. Liegt die Elektrodenspannung ein wenig höher als die der Kathode, so können alle Elektronen im Strahl, welche die Ionenschicht auf der Auffangelektrode erreichen und welche weder Energie verloren haben noch durch Zusammenstöße aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt worden sind, bis an die Elektrode gelangen, trotz des in der Ionenschicht herrschenden verzögernden Feldes. Ein Elektron aber, dessen radiale Geschwindigkeitskomponente herabgemindert worden ist, beispielsweise durch einen elastischen Zusammenstoß, der seine radiale Geschwindigkeit teilweise in transversale verwandelt, kann von der Elektrode nur dann aufgefangen werden, wenn die Elektrodenspannung um einen solchen Betrag über die Kathodenspannung erhöht wird, wie er der Abnahme der radialen Energie entspricht. Der plötzliche Knick in der Strom-Spannungskurve beim Kathodenpotential erlaubt eine quantitative Messung der Zahl von Elektronen, die die Auffangelektrode ohne elastischen Zusammenstoß erreichen. Es hat sich ergeben, daß diese Zahl vom Druck und vom Abstande zwischen Kathode und Auffangelektrode abhängt, wie es die Theorie verlangt. Damit ist die Möglichkeit einer genauen Bestimmung der freien Weglänge der Elektronen gegeben. Eine Analyse der mit der Auffangelektrode gewonnenen Strom-Spannungskurven bei hohen Potentialen liefert quantitative Angaben über die Zahl der Elektronen, die elastische Zusammenstöße erleiden, und derjenigen, die eine bestimmte, einer Resonanzspannung entsprechende Energie verlieren. Sie beweist auch, daß Elektronen bei einer Geschwindigkeit zwischen 50 und 100 Volt bei elastischen Zusammenstößen oder „Resonanzstößen" Ablenkungen erfahren, die im Durchschnitt nicht über 30° liegen, und daß Ablenkungen von 90° praktisch überhaupt nicht vorkommen.

Steht die Elektrodenfläche schräg zur Bahn der unabgelenkten Elektronen, so steigt das Potential, bei dem der Knick eintritt, um denjenigen Betrag, der der Energiekomponente parallel zur Elektrodenfläche entspricht. So können 50-Volt-Elektronen, wenn ihr Einfallswinkel 45° beträgt, nur eine 25-Volt-Schicht durchlaufen. Unter diesen Umständen liefert aber die Schärfe des Knicks eine überaus empfindliche Methode zur Messung transversaler Geschwindigkeitskomponenten, wie sie etwa durch elastische Zusammenstöße erzeugt werden können. Selbst die kleinen, von der thermischen Bewegung herrührenden Transversalkomponenten der ausgesandten Elektronen können auf diese Weise gemessen werden und stimmen mit der Berechnung gut überein.

Steigert man die Temperatur der Kathode so weit, daß sie einen Strom von 10 bis 100 mA liefert, so zeigt sich eine völlig neue Erscheinung, die bei den kleineren Stromdichten der bisher besprochenen Versuche nicht beobachtet wird. Der Knick, der in der Stromspannungskurve auftritt, wenn das Elektrodenpotential nahe dem Kathodenpotential liegt, ist kein plötzlicher mehr, sondern erstreckt sich über einen Bereich von vielen Volt. Die Analyse dieser Kurven zeigt, daß derjenige Elektronenanteil, der keine elastischen Zusammenstöße erlitten hat, keine einheitliche Geschwindigkeit mehr besitzt, sondern eine Verteilung um eine mittlere Geschwindigkeit aufweist. Eine wohl definierte obere Geschwindigkeitsgrenze der Elektronen gibt es nicht. Im allgemeinen entsprechen die aufgenommenen Kurven ziemlich gut einer Geschwindigkeitsverteilung, wie sie ein mit dem Elektronenstrahl bewegter Beobachter in ihm beobachten würde, wenn man den Elektronen eine thermische Energie, entsprechend einer Temperatur T, erteilen würde. Und zwar würden sich für einen solchen Beobachter die Elektronen ungeordnet und dem Maxwellschen Gesetz entsprechend bewegen.

Die Größe dieses Effekts ist überraschend. So erstreckt sich z. B. bei einer Kathode, die einen Strom von 50-Volt-Elektronen von 5 mA aussendet, der Knick in der Kurve über einen Bereich von noch nicht 1 Volt, wenn man das vom Heizstrom herrührende Potentialgefälle längs des Drahtes durch Verwendung eines rotierenden Umschalters unschädlich macht, indem man zur Messung nur die Pausen zwischen den Stromstößen des Heizstromes ausnutzt. Bei einer Emission von 30 bis 40 mA jedoch erstreckt sich der Knick in der Strom-Spannungskurve über etwa 80 bis 100 Volt. Gegen eine verzögernde Spannung von 90 Volt fließen noch durchaus meßbare Elektronenströme zur Auffangelektrode. Es erreichen also viele Elektronen, die die Kathodenschicht mit einer Energie von 50 Volt verließen, nach einem Wege durch das ionisierte Gas von etwa 6 cm die Auffangelektrode mit einer Geschwindigkeit von 90 Volt. Eine größere Zahl von Elektronen hat dagegen einen entsprechenden Energieverlust erlitten.

Die Erscheinung, die die beobachtete Streuung der longitudinalen (oder radialen) Geschwindigkeiten der Elektronen im Strahle hervorbringt, verursacht gleichzeitig einen Energieverlust des Strahles als Ganzes. Es ist aber schwer, die Elektronen, die einen Energieverlust erleiden, zu entdecken oder gar zu messen, denn sie werden durch die Elektronen, die in anderer Weise, z. B. durch Zusammenstöße, eine Einbuße an longitudinaler Energie erlitten haben, maskiert. Aber die Elektronen, welche

Energie gewonnen haben, werden noch bei Spannungen aufgefangen, bei denen kein anderes Elektron aufgefangen werden könnte, so daß sie das zuverlässigste Maß für den Effekt abgeben.

Es verdient angemerkt zu werden, daß unsere Methode, nämlich die Benutzung einer Auffangelektrode, einen überaus empfindlichen Indikator für das Vorhandensein jeglicher thermischen Energie in einem Elektronenstrahl darstellt. Das hat darin seinen Grund, daß die Elektronenenergie dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional ist. Nehmen wir z. B. einen Strahl von 49-Volt-Elektronen, denen wir eine Temperatur von 23200° geben, entsprechend einer thermischen Energie von 3 Volt bzw. einer thermischen Energiekomponente in longitudinaler Richtung von 1 Volt. Ein Elektron, daß diese mittlere thermische Energie in der Strahlrichtung besitzt, hat eine Gesamtenergie von $(\sqrt{49} + \sqrt{1})^2 = 64$ Volt, ein (thermisch) rückläufiges Elektron dagegen eine solche von 36 Volt. Demnach wird etwa ein Viertel der Elektronen einen Energieüberschuß von 14 Volt haben, so daß nur die Hälfte der Elektronen zwischen 36 und 64 Volt aufgefangen wird. Dies ergibt einen Bereich von 28 Volt. Es ist daher etwas ganz Verschiedenes, ob man Elektronen in einem Strahl eine thermische Bewegung verleiht, oder ob man ihnen zuerst die thermische Bewegung verleiht und sie dann in Form eines Strahles beschleunigt. Im letzteren Falle wäre der Potentialbereich, innerhalb dessen sie aufgefangen werden können, genau so groß, als wären sie nicht beschleunigt worden.

Die mathematische Beziehung zwischen dem zur Auffangelektrode fließenden Strom und der Spannung ist für den Fall abgeleitet worden, daß es sich um einen Elektronenstrahl handelt, dessen gerichteter Bewegung eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung überlagert wurde. Trägt man die beobachteten Ströme auf einem besonderen Koordinatenpapier (Wahrscheinlichkeitspapier) gegen die angelegten Spannungen auf, so ergeben die beobachteten Punkte eine praktisch gerade Linie, deren Neigung gleich $\frac{1}{2}\sqrt{V_1 V_T}$ ist. Darin bedeutet V_1 die der Strahlgeschwindigkeit entsprechende Spannung, und V_T (gleich $T/11600$) ist die der Größe kT entsprechende Spannung, wenn T die dem Strahl aufgeprägte Temperatur ist.

Die Empfindlichkeit dieser Methode ist so groß, daß man Elektronentemperaturen bis herab zu 500° in einem Elektronenstrahl von 50 Volt messen kann. Die höchsten von mir beobachteten Elektronentemperaturen betrugen etwa 80000°.

Es ist schon bemerkt worden, daß die Streuung in der Geschwindigkeitsverteilung bei primären Elektronenströmen von nur wenigen mA nicht eintritt. Bei Steigerung der Elektronenemission wächst die Streuung, wie sie durch die Elektronentemperatur gemessen wird, etwa proportional der zweiten oder dritten Potenz des primären Stromes. Nachstehend gebe ich eine typische Versuchsreihe wieder, die mit verschiedenen Kathodenströmen in einem Rohr von 12 cm Durchmesser gewonnen wurde, das bei 0° gesättigten Quecksilberdampf enthielt ($p = 0{,}23$ dyn/cm²). Die Auffangelektrode war 4 cm von der 1,1 cm langen Kathode entfernt.

mA	3	5	10	15	20	30
T	300 ±	500	1400	4600	7300	20400

Bei viel höherem Quecksilberdampfdruck, z. B. 8 dyn/cm², waren fünf- bis zehnmal stärkere Ströme erforderlich, um die gleichen Elektronentemperaturen zu erzeugen. Steigerte man aber die Stromstärke bis zum Beginn des Temperaturanstiegs, so ging der Anstieg schneller vor sich, nämlich etwa mit der dritten oder vierten Potenz der Stromstärke. Es scheint, daß bei einem Druck von etwa 0,6 dyn/cm² (bei 10° gesättigter Dampf) eine kleinere Stromstärke genügte, um eine vorgeschriebene Temperatur zu erreichen, als bei irgend einem anderen Druck.

Indessen wachsen die Elektronentemperaturen mit der Zunahme des primären Stromes nicht beliebig weiter an, sondern sie streben einem endlichen Grenzwert zu, der je nach der Art des Entladungsrohres zwischen 20000 und 80000° liegt, aber weder vom Dampfdruck des Quecksilbers noch von der Geschwindigkeit des Elektronenstrahls abzuhängen scheint.

Bei einigen Versuchen konnte der Abstand der Auffangelektrode von der Kathode verändert werden. Bei einer Emission von 20 mA von einer 1 cm langen Kathode stiegen die Elektronentemperaturen zunächst ungefähr proportional mit dem Abstande an, erreichten aber schließlich einen Grenzwert. Ditmer* hat diese Abhängigkeit vom Abstande und von der Stromdichte näher untersucht.

Ein Magnetfeld, dessen Kraftlinien in Richtung des die Auffangelektrode treffenden Strahles verlaufen, und das so stark ist, daß der Krümmungsradius der Elektronenbahnen klein ist gegenüber dem Abstand zwischen Kathode und Elektrode, hat einen deutlichen Einfluß in Gestalt einer Zunahme der Stromdichte der Primärelektronen im Strahl. Man

* A. F. Ditmer, Phys. Rev. **28**, 507, 1926.

findet, daß bei Anwendung eines solchen Feldes eine gegebene Elektronentemperatur bereits bei primären Stromstärken erreicht wird, die unter Umständen nur $^1/_{10}$ derjenigen betragen, die ohne Feld erforderlich sind. Zur Illustration dieser Wirkung mögen die folgenden Zahlenangaben dienen. Bei den betreffenden Versuchen bestand die Kathode aus zwei geraden, parallelen Wolframdrähten von 1,1 cm Länge, 0,025 cm Dicke und einem gegenseitigen Abstande von 0,2 cm. Der Heizstrom durchfloß diese Drähte in entgegengesetzten Richtungen, so daß sein magnetisches Feld weitgehend unterdrückt war. Die Auffangelektrode bestand in einer Scheibe von 1,5 cm Durchmesser und war von der Kathode 2,6 cm entfernt. Ihre Ebene war der durch die beiden Kathodendrähte definierten Ebene parallel. Das Entladungsrohr hatte einen Durchmesser von etwa 12 cm. Die mit der Auffangelektrode aufgenommenen Strom-Spannungskurven ergaben Elektronentemperaturen von etwa 2000°, wenn jeder Draht 10 mA emittierte, und einen Anstieg auf etwa 10000° bei 20 mA.

Bei höheren Stromstärken verdoppelte ein longitudinales Magnetfeld von 10 Gauß angenähert die Temperaturen und ergab eine Temperatur von 2000° bei einer Emission eines jeden der beiden Drähte von nur 5 mA. Die Wirkung eines Feldes von 40 Gauß war nahezu ebenso groß wie diejenige eines Feldes von 120 Gauß und ergab Temperaturen von 10000° bei einer Emission von 2 mA je Draht und einen Anstieg bis zu 20000° bei 5 mA, während bei stärkerer Emission die Temperatur sich schnell ihrem Grenzwert von etwa 60000° näherte. Dieser Grenzwert entspricht ungefähr demjenigen, den man ohne Magnetfeld, aber bei viel höherer Emission von der Kathode erreicht.

Es wurden zahlreiche Versuchsreihen angestellt, um zu ermitteln, ob die Erzeugung der Elektronentemperatur in einem Strahl vom Ionisationsgrade des Gases oder von irgend einem unmittelbaren Einfluß der primären Elektronen herrührt. Zu diesem Zweck wurden zwei Ionisationsquellen im Entladungsrohr verwendet. Im einen Falle ließ man von einer Quecksilberkathode aus Ströme von 0,2 und 0,5 A durch das Rohr hindurchgehen (ohne den Dampfdruck des Quecksilbers zu ändern). Dadurch wurde die (durch den ungerichteten Ionenstrom J_p gemessene) Ionisation auf ein Mehrfaches erhöht, aber keine ins Gewicht fallende Änderung der Elektronentemperatur in dem von einer Glühkathode kommenden Strahl hervorgerufen. (Tatsächlich wurde eine geringe Abnahme beobachtet.)

In anderen Fällen wurden zwei Glühkathoden benutzt, deren jeder eine besondere Auffangelektrode gegenüberstand. Waren diese Kathoden

mehr als etwa 1 cm voneinander entfernt, so ergab sich, daß eine von der einen ausgehende Elektronenemission auf die Temperatur der von der anderen ausgesandten Elektronen nur einen äußerst geringen Einfluß ausübte. Der Ionisationsgrad war indessen im ganzen Rohr der gleiche und der Summe der Elektronenströme beider Kathoden proportional. So war es möglich, daß gleichzeitig zwei Elektronenstrahlen im gleichen Rohr vorhanden waren, die sich sogar schneiden konnten, von denen der eine hohe Elektronentemperatur aufwies, während der andere keine nennenswerte Temperatur besaß.

Dies liefert den schlüssigen Beweis dafür, daß die Ursache der Elektronentemperaturen nicht in der bloßen Anwesenheit von freien Elektronen oder Ionen auf dem Wege des Strahles liegt. Auch die angeregten Atome und die das Rohr erfüllende Strahlung müssen als Ursachen ausscheiden.

Bringt man jedoch die beiden Kathoden auf einen kleineren Abstand als 0,5 cm (zweckmäßig auf etwa 0,2 cm), so wirken sie weitgehend wie eine einzelne Kathode. So sind bei nahe benachbarten Kathoden, deren jede 10 mA emittiert, die Elektronentemperaturen nahezu ebenso, als wenn eine allein 20 mA emittierte. Haben aber die Kathoden einen Abstand von 1 cm oder mehr, so ist die Temperatur die gleiche, ob alle beide je 10 mA emittieren oder die eine allein den gleichen Strom. Dies beweist erstens, daß die Erzeugung der Temperatur nicht in der auf der Kathode befindlichen Ladungsschicht erfolgt, sondern daß sie in einem Abstand von mehreren Zentimetern stattfindet, und zweitens, daß der Mechanismus, der die Temperaturen erzeugt, weitgehend auf den Bereich beschränkt ist, den die primären Elektronen wirklich durchlaufen. Die Ergebnisse scheinen auch darauf hinzuweisen, daß zwei einander schneidende primäre Elektronenstrahlen sich gegenseitig stärker beeinflussen, wenn sie ungefähr die gleiche Richtung haben.

Einige besonders interessante Ergebnisse wurden mit zwei nahe benachbarten Kathoden (0,3 cm Abstand) gewonnen, die auf verschiedenen Potentialen gehalten wurden, und denen eine einzige Auffangelektrode gegenüberstand. Auf diese Weise wurden zwei nahezu zusammenfallende Strahlen von verschiedener Geschwindigkeit erzeugt. Mit Hilfe der aufgenommenen Strom-Spannungskurve kann man ohne weiteres zwei Elektronengruppen unterscheiden. So emittierte z. B. die eine Kathode einen 70-Volt-Strahl von 20 mA, während die andere nach Belieben 20- oder 30-Volt-Elektronen bei 20 mA emittieren konnte. Derartige Versuche

haben übereinstimmend erwiesen, daß die Anwesenheit des Strahles von kleinerer Geschwindigkeit die Temperatur des Strahles von höherer Geschwindigkeit herabsetzt, während die Anwesenheit des Strahles von hoher Geschwindigkeit die Temperatur der langsamen Elektronengruppe sehr beträchtlich erhöht. Steigert man die Geschwindigkeit des langsameren Strahles, so vermindert sich seine, die Temperatur des anderen Strahles herabsetzende Wirkung, bis schließlich bei nahezu gleicher Geschwindigkeit eine Umkehrung der Wirkung eintritt und die Temperatur jedes der beiden Strahlen durch die Anwesenheit des anderen erhöht wird. Dieses Ergebnis scheint darauf hinzuweisen, daß die für den Temperaturanstieg maßgebende Ursache leichter auf Elektronen von 20 bis 40 Volt wirkt, als auf solche von 70 Volt, und daß sich infolge dieser Einwirkung ihre Wirksamkeit irgendwie etwas erschöpft, so daß sie nicht mehr so gut auf die 70-Volt-Elektronen wirken kann. Indessen scheint die Anwesenheit sehr langsamer Elektronen mit ungerichteter Bewegung, wie sie in reichlicher Zahl von einem entfernten Strahl hoher Geschwindigkeit erzeugt werden, den Mechanismus nicht in gleichem Maße zu erschöpfen.

Bei einer erneuten Durchsicht der Messungsergebnisse, die mit den zahlreichen, bei den beschriebenen Versuchen benutzten Entladungsröhren gewonnen wurden, stellten wir fest, daß in einigen Röhren die Elektronentemperaturen bei ziemlich gleichen Versuchsbedingungen im allgemeinen höher waren als in anderen. Die Anwesenheit von Glaswänden in der Nähe der Kathode oder des Elektronenstrahls schien die Temperaturen herabzudrücken, bzw. machte es erforderlich, stärkere Elektronenströme zur Erzielung der gleichen Temperatur anzuwenden. Es wurden daher einige besondere Versuche unternommen, bei denen große Flächen im Rohr in die Nähe des Strahles gebracht werden konnten. Dazu wurden Metallflächen benutzt, um ihr Potential kontrollieren zu können.

Bei einem Versuch diente ein engbenachbartes senkrechtes Paar von kurzen Wolframdrähten als Kathode, die einen horizontalen, scheibenförmigen Elektronenstrahl aussandte. Die Achse der Auffangelektrode war horizontal und stand senkrecht zur Ebene der Doppelkathode. Eine große verschiebbare Kreisscheibe (5 cm Durchmesser) war so in dem Rohr angebracht, daß sie in Richtung ihrer eigenen Achse bewegt werden konnte, welch letztere horizontal und senkrecht zur Achse der Auffangelektrode stand. So konnte die Scheibe zurückgeschoben werden, bis sie der Rohrwandung nahezu anlag, oder vorgeschoben in die Mitte des Rohres, so daß ihre Oberfläche dem von der Kathode zur Auffangelektrode verlaufenden

Elektronenstrahl nahe und ihm parallel war. Bei einer Gesamtemission der Kathode von 30 mA bei 50 Volt betrug die Elektronentemperatur in Quecksilberdampf von 1,6 dyn/cm² 48000° und blieb konstant, wenn die Scheibe bis auf 1,5 cm an die Achse der Auffangelektrode herangebracht wurde. Bei einem Abstand von 1 cm aber sank die Temperatur auf 38000° und bei 0,7 cm auf 25000°. Die Scheibe wurde auf einem Potential von — 90 Volt gegenüber dem Gase gehalten, so daß sie jedenfalls alle Elektronen, die in ihre Nähe kamen, reflektierte und so die Konzentrationen der primären Elektronen längs des Strahles ein wenig erhöhte. Dieser Versuch beweist, daß eine Oberfläche eine abkühlende Wirkung auf einen Elektronenstrahl ausüben kann, die sich bis auf einen Abstand von etwa 1 cm von der Fläche erstrecken kann. Oder vielleicht ist es richtiger zu sagen, daß die Oberfläche dahin wirkt, einen Temperaturanstieg in einem Elektronenstrahl zu verhindern, der an ihr innerhalb eines Abstandes von 1 cm vorbeistreicht.

Bei einem anderen Versuch war ein verschiebbarer Molybdänzylinder von etwa 2 cm Durchmesser koaxial mit der kreisförmigen Auffangelektrode so montiert, daß es möglich war, den Zylinder so weit zu verschieben, daß er den ganzen Raum zwischen Kathode und Elektrode umschloß. Die Anode war hinter der Kathode derart angebracht, daß auch sie vom Zylinder bedeckt werden konnte. So konnte das Volumen der Entladung nach Belieben von demjenigen eines 12 cm weiten Rohres in dasjenige eines Zylinders von 2 cm Durchmesser und 6 cm Länge verwandelt werden. Die Stellung der Kathode und der Auffangelektrode, die einen Abstand von 3 cm hatten, blieb ungeändert.

Befand sich der Zylinder auf irgend einem hohen negativen Potential, welches ausreichte, um die primären Elektronen zu reflektieren, so zeigte sich, daß seine Lage nur geringen Einfluß auf die Elektronentemperaturen hatte. Umschließt der Zylinder den Elektronenstrahl, so treten zwei einander entgegenwirkende Effekte auf: die Anwesenheit der Oberfläche wirkt temperaturerniedrigend, aber die Reflexion der Elektronen vom Zylinder erhöht die Dichte des Elektronenstrahls und wirkt daher temperaturerhöhend.

Wurde das Potential des Zylinders durch Verbindung mit der Anode annähernd bis auf dasjenige des ionisierten Gases gesteigert, so wurde die Reflexion der primären Elektronen unterbunden. Unter diesen Bedingungen zeigten die Versuche, daß die Temperaturerhöhung der Elektronen praktisch vollkommen unterdrückt wurde. So ergab sich in Quecksilber-

dampf von 1,6 dyn/cm² bei einer Emission von der Kathode von 20 mA eine Elektronentemperatur von 20000°, wenn der Zylinder von der Auffangelektrode zurückgezogen war. Umschloß aber der Zylinder den Elektronenstrahl, so war keine merkliche Temperaturerhöhung zu beobachten ($T < 300°$) bei gleicher Emission. Bei höherem Druck war der Einfluß des Zylinders nicht so groß. Bei Anwendung eines longitudinalen Magnetfeldes von 40 Gauß oder darüber hatte weder das Potential noch die Lage des Zylinders irgend eine merkliche Wirkung auf die Temperatur der Elektronen, selbst wenn der Kathodenstrom so weit herabgesetzt wurde, daß die Temperatur weit unter dem Grenzwert lag. Da man annehmen sollte, daß das Magnetfeld die primären Elektronen am Erreichen des Zylinders verhindert, so scheint diese unerwartete negative Wirkung nur sehr schwer mit der sehr ausgesprochenen Wirkung in Einklang zu bringen, die der positiv geladene Zylinder bei Abwesenheit des Feldes hervorbringt. Vielleicht muß man annehmen, daß der Abstand, bis zu dem sich die abkühlende Wirkung einer Oberfläche erstreckt, durch ein zur Oberfläche paralleles Magnetfeld herabgesetzt wird.

Bei allen hier beschriebenen Versuchen über die Temperatur von Elektronenstrahlen lag die Fläche der Auffangelektrode senkrecht zum Strahl. Die Streuung im Bereich der Potentiale, innerhalb dessen die primären Elektronen aufgefangen werden, ergibt die Verteilung der longitudinalen Geschwindigkeiten der Elektronen, und die daraus berechneten Temperaturen sind genau genommen „longitudinale Temperaturen“. Es entsteht nun die Frage, ob die Elektronen auch eine ungeordnete Verteilung der transversalen Geschwindigkeitskomponenten, entsprechend einer „transversalen Temperatur“, zeigen, und ob diese Temperaturen einander gleich sind. Es wurden daher kürzlich einige Versuche mit einer Auffangelektrode mit Schutzring angestellt, welche um eine zur Richtung des Elektronenstrahls senkrechte Achse gedreht werden konnte. Eine Analyse der mit dieser Elektrode bei verschiedenen Einfallswinkeln gewonnenen Strom-Spannungskurven ergab für die transversale Temperatur einen konstanten Wert, der etwa doppelt so hoch war wie die longitudinale Temperatur.

Die meisten Versuche über Elektronentemperaturen sind mit Quecksilberdampf ausgeführt worden. Doch auch mit anderen Gasen (Wasserstoff, Stickstoff und Argon) sind deren genug angestellt worden, um es augenscheinlich zu machen, daß der Effekt für Gasentladungen bei niedrigem Druck überhaupt charakteristisch ist. Bei jedem Gas steigt der Effekt schnell mit der Stromdichte der Primärelektronen, um schließlich

einen Grenzwert zu erreichen. Wasserstoff bei 30 dyn/cm² und Argon bei 15 dyn/cm² wurden mit Quecksilberdampf bei 2 dyn/cm² verglichen. Diese Drucke wurden gewählt, weil sie die am meisten ins Auge fallenden Wirkungen ergaben. Die Grenztemperaturen der Elektronen betrugen etwa 15000° bei Wasserstoff, 30000° bei Argon und 60000° bei Quecksilberdampf. Die primären Elektronenströme, die notwendig waren, um einen gegebenen Bruchteil der Grenztemperatur zu erreichen, standen für die drei Gase ungefähr im Verhältnis 4 : 2 : 1. Wasserstoff von einem Druck von 2 oder 3 dyn/cm², gemischt mit Quecksilberdampf von 2 dyn/cm², ergab praktisch die gleichen Elektronentemperaturen wie Quecksilberdampf allein. Dieser Versuch wurde angestellt, um die Hypothese zu prüfen, daß angeregte Quecksilberatome für den Anstieg der Elektronentemperatur verantwortlich sein könnten. Vermutlich wird die Anwesenheit von Wasserstoff die Zahl derartiger Quecksilberatome vermindern.

Ich habe versucht, unter möglichster Vermeidung von Theorie, die Ergebnisse der Versuche zu umreißen, die wir angestellt haben, um die Faktoren zu ermitteln, welche die beobachtete ungeordnete Bewegung in einem Elektronenstrahl beherrschen. Es ist zweifellos diese Erscheinu ng welche die Maxwellsche Verteilung bei den Elektronen in Lichtbogen erzeugt, und die für alle Gasentladungen mit einigermaßen hohen Stromdichten typisch zu sein scheint. Die beobachtete Erzeugung hoher Elektronentemperaturen stellt eine Degradation der gerichteten Elektronenbewegung in ungerichtete dar, die schließlich zu einer einzigen Gruppe von Elektronen mit Maxwellscher Verteilung führen müßte.

Man kann nun fragen, was das denn für ein Mechanismus ist, der dieser Erscheinung zugrunde liegt. Gesetzt den Fall, daß die Elektronen im Strahl zahlreiche Stöße in wahllos verteilten Richtungen erfahren, so würde sich die beobachtete Art von Geschwindigkeitsverteilung ergeben. Zusammenstöße mit Atomen oder mit anderen Elektronen können keine Stöße von derart verteilten Richtungen ergeben, denn vorwärts gerichtete Stöße würden dann so gut wie völlig fehlen.

Wie Ditmer bemerkt hat, scheint es drei Möglichkeiten zu geben, die mit der Auffangelektrode beobachteten Strom-Spannungskurven zu erklären. Erstens könnten im Stromkreise Schwingungen auftreten, so daß die Auffangelektrode zeitweise gegenüber der Kathode auf positivem Potential ist, wenngleich ihr experimentell festgestelltes Potential negativ ist. In diesem Falle ist die Anwesenheit von Elektronen mit größeren Geschwindigkeiten, als die der primären, nur scheinbar. Zweitens

könnte die Streuung der Elektronengeschwindigkeiten von Potentialschwankungen in dem Raum zwischen den Elektroden herrühren, wobei man annehmen müßte, daß diese Schwankungen eine Periode hätten, die mit der Zeit, die ein Elektron zum Durchlaufen des Rohres benötigt, vergleichbar ist. Drittens könnte es irgend einen unbekannten Mechanismus geben, der einzelnen Elektronen oder kleinen Elektronengruppen in willkürlichen Richtungen Stöße erteilt. Stöße zweiter Art mit angeregten Atomen oder Zusammenstöße mit Strahlungsquanten (eine Art von gesteigertem Comptoneffekt) sind zwar denkbare, aber wenig wahrscheinliche Mechanismen dieses Typs.

Penning* glaubt an die erste Erklärung, Ditmer zieht die zweite vor, der Schreiber dieser Zeilen die dritte. Wir wollen die Wahrscheinlichkeiten dieser Hypothesen vergleichen.

Penning entdeckte Schwingungen mit einem Kristalldetektor und beobachtete mit einem Lechersystem wohldefinierte Frequenzen ($\lambda = 70$ bis 100 cm). Er fand, daß diese Schwingungen bei Verstärkung des Primärstromes genau dann eintreten, wenn die Streuung der Elektronen einsetzt. Andererseits haben Ditmer und der Verfasser versucht, solche Schwingungen nachzuweisen, und zwar mit Kristalldetektor, mit Elektronenröhren und mit Lechersystemen. Es ist ihnen aber nicht gelungen, solche unter den bei unseren Versuchen über Elektronenstreuung obwaltenden Bedingungen zu finden. Die zur Auffangelektrode fließenden Ströme werden nie auch nur im geringsten beeinflußt, wenn man große oder kleine Induktivitäten oder Kapazitäten irgendwo in den Stromkreis einschaltet. Um das Auftreten von Elektronen mit einem Energieüberschuß von 40 Volt zu deuten, müßten die Elektrodenpotentiale um mindestens 40 Volt schwanken. Schwankungen um nur 1 Volt wären aber leicht zu bemerken gewesen. Weiter würden Schwingungen von bestimmter Frequenz und Amplitude eine bestimmte obere Grenze der beobachteten Elektronenenergien bedingen, wohingegen es eine solche Grenze nicht gab, denn die Verteilung war vom Maxwellschen Typ. Sehr schlagende Beweise gegen die erste Annahme werden durch die Versuche geliefert, bei denen in einem Rohr zwei Elektronenstrahlen erzeugt wurden. Zwei in verschiedenen Abständen von einer einzigen Kathode angebrachte Auffangelektroden ergaben völlig verschiedene Elektronentemperaturen, obgleich die beiden Elektroden miteinander elektrisch gekoppelt waren und die beiden Elektrodenströme gleichzeitig abgelesen wurden. Man kann auch

* F. M. Penning, Nature 1926.

zwei benachbarte Kathoden und eine einzige Auffangelektrode verwenden. Bei Strahlen verschiedener Geschwindigkeit können die Temperaturen der beiden Strahlen äußerst verschieden sein. Bei Verwendung einer Auffangelektrode mit Schutzring sind die Elektronentemperaturen, die man einerseits aus dem nach dem Zentrum der Elektrode, andererseits aus dem nach dem Schutzring fließenden Strom bestimmt, die gleichen, obgleich man annehmen sollte, daß der Charakter sehr hochfrequenter Schwingungen bei Verwendung der beiden Elektroden doch wohl sehr verschieden sein müßte.

Ditmer hat zur Stütze seiner zweiten Annahme keine sehr bestimmten Hinweise gegeben, und er war auch nicht imstande, Schwankungen des Raumpotentials nachzuweisen. Ich glaube auf Grund der Messungen der Spitzenwerte des Raumpotentials endgültig feststellen zu können, daß Schwankungen von der Größe von 0,2 Volt nicht auftreten. Es sind oben drei Methoden zur Messung der Raumpotentiale beschrieben worden. Die beiden Methoden, bei denen kalte Auffangelektroden verwendet werden, müssen ungefähr den Mittelwert des Raumpotentials ergeben, aber es wäre möglich, daß die Gestalt der Strom-Spannungskurve durch das Auftreten von Schwingungen verändert würde. Erhöht man aber den primären Elektronenstrom so weit, daß hohe Elektronentemperaturen auftreten, so tritt an Auffangelektroden, die in den Weg des Elektronenstrahls gebracht werden, keine Änderung der Gestalt der Strom-Spannungskurve auf. Die dritte Methode, die sich einer glühenden Auffangelektrode bedient, gibt ein Maß für den Minimalwert des Raumpotentials in jedem Punkt. Es ist experimentell festgestellt worden, daß das Raumpotential innerhalb des Elektronenstrahls, das diese Methode ergibt, sich noch nicht um 0,2 Volt ändert, wenn die primäre Elektronenstromstärke so weit gesteigert wird, daß der Grenzwert der Elektronenstreuung erreicht wird.

Aus einfachen Überlegungen folgt, daß sehr große mittlere Feldstärken, von der Größenordnung von mehreren 100 Volt/cm, und sehr schnell erfolgende Schwankungen nötig wären, um die beobachtete Streuung zu erklären.

Wir sind daher augenscheinlich gezwungen, sowohl die erste wie die zweite Hypothese aufzugeben, und müssen schließen, daß die Streuung der Elektronengeschwindigkeiten von irgend einer Folge von Stößen unbekannten Ursprungs herrührt, die auf einzelne Elektronen in Raumgebieten einwirken, in denen eine ausreichend hohe Stromdichte sehr schneller Elektronen herrscht.

Die Tatsache, daß die Elektronentemperaturen sich einem Grenzwert nähern, wenn man die Stromstärke, den Abstand oder das magnetische Feld steigert, scheint darauf hinzudeuten, daß der Mechanismus, durch den die Elektronen ihre thermische Energie erlangen, reversibel ist. Vielleicht stehen die Elektronen in einer Art von thermischem Gleichgewicht mit dem für den Effekt verantwortlichen Agens*.

* Weitere Literatur siehe I. Langmuir, Gen. Electr. Rev. **26**, 731, 1923. Derselbe, Journ. Frankl. Inst. **196**, 75, 1923. I. Langmuir and H. Mott-smith, Gen. Electr. Rev. **27**, 449, 538, 616, 762, 810, 1924. I. Langmuir, Found and Ditmer, Science **60**, 392, 1924. I. Langmuir, Phys. Rev. **26**, 585, 1925. Tonks, Mottsmith and Langmuir, Phys. Rev. **28**, 104, 1926. Mottsmith and Langmuir, Phys. Rev. **28**, 727 1926.

Über die Größenverteilung in reversiblen polydispersen Systemen.

Von **N.** und **E. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

(Eingegangen am 14. Oktober 1927.)

Ein polydisperses System wird als Gemisch von monodispersen behandelt. Indem auf solch ein Gemisch die Plancksche Theorie verdünnter Lösungen angewandt und das Extremum für die sich so ergebende charakteristische Funktion aufgesucht wird, ergibt sich ein Ausdruck für die Verteilungsfunktion der Teilchengrößen.

Es liegen bereits mehrere experimentelle Bestimmungen der Verteilungsfunktion für die Größe kolloidaler Teilchen vor*; theoretisch ist aber nicht viel zur Klärung dieser Frage beigetragen worden. In einer diesbezüglichen Untersuchung kommt Rice** zu der den Tatsachen direkt widersprechenden Folgerung, daß in einer koloidalen Lösung entweder alle Teilchen dieselbe Größe haben müssen, oder daß Teilchen von nur ganz bestimmter Größe vorkommen können, von einer stetigen Verteilungskurve also keine Rede sein kann.

A. Gyemant*** versucht die Größe der kolloidalen Teilchen zu ermitteln, indem er die Variation der Energie nach dem Teilchenradius gleich Null setzt. Die Methode erweist sich aber als gangbar nur für Systeme, bei welchen von vornherein die Teilchen alle von gleicher Größe angenommen sind.

In einer späteren Arbeit**** sieht Gyemant die Ursache dieser Beschränktheit darin, daß die bei der Bildung der Kolloide auftretenden Prozesse allgemein irreversibel sind. Die Teilchen können sich durch Zusammenfließen vergrößern. Der entgegengesetzte Prozeß findet aber nur in Sonderfällen statt (reversible Kolloide). Eine rein thermodynamische Betrachtung dürfte daher für irreversible Kolloide überhaupt nicht gestattet sein und muß durch eine kinetische ersetzt werden. Solch eine kinetische Betrachtung führt bei Gyemant zum Ziele† unter gewissen vereinfachenden Annahmen. Das endgültige Resultat ist aber nur durch graphische Integration zu erledigen, führt also nicht zu geschlossenen analytischen Ausdrücken.

* The Svedberg und Estrup, Kolloid-ZS. **9**, 259, 1911; W. Kelly, Colloid Symposium Monograph **2**, 29, 1924; A. Stamm, ebenda S. 70.

** Journ. phys. chem. **30**, 189, 1926.

*** Grundzüge der Kolloidphysik, S. 43, Sammlung Vieweg 1927.

**** ZS. f. Phys. **36**, 457, 1926.

† l. c.



Zweck vorliegender Notiz ist zu versuchen, auch für den Fall der reversiblen Kolloide die Verteilungsfunktion zu ermitteln, und dies auf rein thermodynamischem Wege. Der Grundgedanke ist dabei der, die polydisperse kolloidale Lösung bei genügender Verdünnung als ein Gemisch von unendlich vielen monodispersen Lösungen zu betrachten, und dann die Plancksche Theorie der verdünnten Lösungen anzuwenden*.

Vom rein molekular-theoretischen Standpunkte ist es ja gleichgültig, ob wir einzelne Moleküle oder deren Aggregate (kolloidale Teilchen) betrachten. Kinetisch verhalten sich zwei kolloidale Teilchen von verschiedener Größe wie zwei verschiedene Moleküle.

Für die charakteristische Funktion einer verdünnten Lösung gilt nach Planck** der Ausdruck

$$\psi = n_0(\varphi_0 - R\log c_0) + n_1(\varphi_1 - R\log c_1) + \cdots + n_i(\varphi_i - R\log c_i). \quad (1)$$

Hierin sind die φ Funktionen der Temperatur und des Druckes, welche für verschiedene Moleküle verschieden sind, da sie durch die Energie u_i der Wechselwirkung zwischen den Molekülen i-ter Art und denen des Lösungsmittels bestimmt sind. Da nun bei den kolloidalen Teilchen die Energie der Wechselwirkung zwischen Teilchen und Dispersionsmittel eine Funktion der Teilchenmasse m_i ist, so sind die entsprechenden φ_i in diesem Falle Funktionen der entsprechenden m_i. n_i ist die Anzahl der Teilchen mit der Masse m_i.

Ist nun die Lösung sehr verdünnt, so ist n_0, die Anzahl der Moleküle des Dispersionsmittels, viel größer als die Gesamtanzahl der kolloidalen Teilchen $n_1 + n_2 + \cdots n_i$.

Daher können wir die Konzentrationen

$$c_i = \frac{n_i}{n_0 + n_1 + \cdots n_i}$$

mit großer Annäherung

$$c_i = \frac{n_i}{n_0} \quad (2)$$

setzen.

Dann wird aus (1), indem wir noch setzen

$$\varphi_i + R\log n_0 = \lambda_i, \quad (3)$$

$$\psi = n_0\varphi_0 + \sum_1^i n_i(\lambda_i - R\log n_i), \quad (4)$$

* Vgl. auch N. v. Raschevsky, Phys. Rev., Jan. 1927, wo einige Punkte eingehender diskutiert sind.

** Thermodynamik, 5. Auflage, S. 229.

wobei die Summation über alle vorkommenden Teilchengrößen zu erstrecken ist. Für eine kontinuierliche Größenverteilung ist die Summe durch ein Integral zu ersetzen, und wir erhalten

$$\psi = n_0 \varphi_0 + \int_0^\infty n(m)\,[\lambda(m) - R \log n(m)]\, dm. \tag{5}$$

$\lambda(m)$ ist hier als bekannte Funktion von m vorausgesetzt. $n(m)$ ist dagegen die gesuchte Verteilungsfunktion, welche wir nun durch die Forderung ermitteln, daß sie ψ zum Extremum macht.

Wir haben also

$$\delta \psi = \int_0^\infty (\lambda - R - R \log n)\, \delta n\, dm = 0 \tag{6}$$

mit der Nebenbedingung:

$$\delta \int_0^\infty m\, n(m)\, dm = \int_0^\infty m\, \delta n\, dm = 0, \tag{7}$$

welche die Konstanz der Gesamtmasse des dispergierten Stoffes ausdrückt.

Es sei bemerkt, daß die Gesamtzahl der Teilchen

$$N = \int_0^\infty n(m)\, dm \tag{8}$$

nicht konstant zu sein braucht. Beim ersten Anblick möchte das etwas befremdend erscheinen, da doch einerseits die Wahl der charakteristischen Funktion die Konstanz der Temperatur und des Druckes voraussetzt, andererseits aber der osmotische Druck einer verdünnten Lösung (kolloidalen) durch die Gesamtzahl der Teilchen bestimmt ist. Es handelt sich jedoch bei der Forderung $\delta \psi = 0$ um die Konstanz des Gesamtdruckes, und es ist wohl denkbar, daß bei einer Veränderung des osmotischen Druckes der dispersen Phase durch eine entsprechende Veränderung des osmotischen Druckes des Lösungsmittels der Gesamtdruck konstant bleibt.

Aus (7) und (8) finden wir sofort

$$\int_0^\infty (\lambda - R - R \log n + \alpha m)\, \delta n\, dm = 0,$$

woraus

$$n(m) = e^{\frac{\lambda + \alpha m - R}{R}} \tag{9}$$

folgt (α = Langrangescher Multiplikator).

α bestimmt sich aus der Totalmasse M der dispersen Phase durch

$$\int_0^\infty m\, e^{\frac{\lambda + \alpha m - R}{R}}\, dm = M. \tag{10}$$

Die gesamte Teilchenzahl ergibt sich aus

$$\int_0^\infty e^{\frac{\lambda + \alpha m - R}{R}} dm. \tag{11}$$

Wir machen nur noch einige Überlegungen bezüglich der Gestalt der Funktion λ, welche sich nach (3) aus $\varphi(m)$ bestimmen läßt.

Zur Bestimmung von φ haben wir nach Planck*

$$\varphi = s - \frac{u + pv}{T} \tag{12}$$

und

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T}, \tag{13}$$

wo v das Volumen pro Teilchen bedeutet, welches bestehen würde, falls die disperse Phase selbständig, d. h. ohne Dispersionsmittel, bei der Temperatur T und dem Druck p gedacht wird.

Machen wir die vereinfachende Annahme, daß der von der Teilchengröße abhängige Anteil von u von der Gestalt

$$u_0(m) f(T)$$

ist, wo $u_0(m)$ nur Funktion von m ist, so haben wir

$$u = u_0(m) f(T) + \frac{3}{2} kT. \tag{14}$$

Bei genügender Verdünnung ist v von m unabhängig und eine Funktion von p und T allein. (In erster Annäherung könnte man vielleicht $v = \frac{kT}{p}$ setzen.)

Dann sieht man sofort aus (14), (13) und (12), daß φ die Gestalt haben wird

$$\varphi = u_0(m) F(T) + \beta, \tag{15}$$

wo

$$F(T) = \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial f}{\partial T} dT - \frac{f(T)}{T} \tag{16}$$

und β eine Funktion von p und T allein ist.

λ ist also unter diesen Voraussetzungen eine lineare Funktion von $u_0(m)$, wobei der Koeffizient von $u_0(m)$ allgemein sowohl positiv wie negativ sein kann.

* l. c.

Nehmen wir als gegenseitige Energie des Teilchens und des Dispersionsmittels nur die Oberflächenenergie an, so ist* $f(T) = \frac{1}{T}$ und daher

$$F(T) = -\frac{1}{2T^2},$$

also negativ.

Nun kann auch $u_0(m)$ entweder negativ oder positiv sein.

Ist $F(T) < 0$ und $u_0 m$ negativ und verändert sich wie die Oberfläche des Teilchens, also $u_0 \sim m^{2/3}$, so wächst λ mit m wie $m^{2/3}$. Damit (10) und (12) einen Sinn haben, muß $\alpha < 0$ sein. Dann hat der Exponent $\frac{\lambda + \alpha m - R}{R}$ ein positives Maximum für ein gewisses m und wird für $m = \infty$ negativ unendlich, also hat auch $n(m)$ ein Maximum, und es ist $n(\infty) = 0$. Dasselbe gilt für $F(T) > 0$ und $u_0(m) > 0$.

Ist dagegen $F(T) < 0$, $u(m) > 0$ oder $F(T) > 0$, $u_0(m) < 0$, so hat $n(m)$ den größten Wert bei $m = 0$. Ist $u_0 \sim m^{2/3}$, so muß α immer negativ sein.

Dies alles soll lediglich zur Illustration dienen, ohne daß darauf irgend ein Wert gelegt wird. Denn die realen Verhältnisse sind sicher viel komplizierter als die hier angenommenen.

---

* A. Gyemant, Grundzüge der Kolloidphysik, Braunschweig, S. 26.

Über den Satz von der Schranke der Geschwindigkeiten.

Von **Robert Bass** in Wien.

(Eingegangen am 22. Oktober 1927.)

Im Interesse physikalischer Axiomatik wollen wir hier einen Beitrag zu der Frage geben, in welcher Weise in den Definitionen und Gleichungen der speziellen Relativitätstheorie die Begrenzung der Geschwindigkeiten enthalten ist.

Wenn es eine Überlichtgeschwindigkeit gäbe, so könnte, wie H. Reichenbach* sagt, natürlich die Definition der Gleichzeitigkeit zu anderen Ergebnissen führen als die mit Lichtstrahlen. Nach Reichenbach wird die Gleichzeitigkeit absolut, wenn zu ihrer Feststellung mittels eines Grenzprozesses Signale verwendet werden, deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit beliebig größer ist als jede Zahl angibt. Die Gleichzeitigkeit wird also absolut, wenn die Signalgeschwindigkeit unendlich ist, d. h. die Zeit, die der Strahl von einem Ausgangspunkt über einen Umkehrpunkt wieder zum Ausgangspunkt zurück braucht, Null ist.

Zu dieser Überlegung wollen wir noch hinzufügen, daß sie gilt, wenn die Signalgeschwindigkeit in allen Koordinatensystemen unendlich groß ist; ist sie in einem Koordinatensystem unendlich, in einem anderen aber endlich, so entsteht naturgemäß wieder eine Gleichzeitigkeit, die vom Koordinatensystem abhängt. So ist denn auch in Übereinstimmung mit dem Ergebnis, daß eine Überlichtgeschwindigkeit die Definition der Gleichzeitigkeit verändern kann, eine Überlichtgeschwindigkeit denkbar, die zum gleichen Uhrensynchronismus führt wie die Lichtgeschwindigkeit; was ich an anderer Stelle gezeigt habe**.

Das Einsteinsche Additionstheorem der Geschwindigkeiten macht auch Aussagen für Überlichtgeschwindigkeiten***. Denn das Theorem entsteht, wenn man aus den beiden Formeln

$$\varDelta x' = \frac{\varDelta x - v\varDelta t}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \quad \varDelta t' = \frac{\varDelta t - \frac{v}{c^2}\varDelta x}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

den Quotienten bildet

$$\frac{\varDelta x'}{\varDelta t'} = \frac{\frac{\varDelta x}{\varDelta t} - v}{1 - \frac{\varDelta x}{\varDelta t}\frac{v}{c^2}};$$

* H. Reichenbach, Axiomatik der relativistischen Raum-Zeit-Lehre, Braunschweig 1924, § 25.

** R. Bass, Phys. ZS. **28**, 22, 1927.

*** A. Einstein, Ann. d. Phys. **23**, 381, 1907.

und diese Formel ist richtig, ohne daß etwas über das Verhältnis des Δx zum Δt ausgemacht wird. Somit sehen wir, daß das Theorem auch noch gilt, wenn $\frac{\Delta x}{\Delta t} > c$ angenommen wird. v ist $< c$.

Die in Fußnote ** auf S. 305 zitierte Überlegung kann daher auch folgendermaßen ausgesprochen werden: Man definiert die Gleichzeitigkeit mit Lichtstrahlen. Nun denkt man sich einen Vorgang, der sich mit Überlichtgeschwindigkeit ausbreitet. Transformiert sich nun diese Überlichtgeschwindigkeit so, wie es das Einsteinsche Additionstheorem verlangt, so entsteht auch wieder der Einsteinsche Uhrensynchronismus, wenn man die Überlichtgeschwindigkeit ihrerseits zur Definition der Zeit verwendet. Transformiert sich die Überlichtgeschwindigkeit nach Beobachtung aber anders (ist sie z. B. in allen Koordinatensystemen gleich groß, etwa unendlich), so entsteht ein anderer Synchronismus. Dies ist der Fall bei Reichenbach.

Somit schließt die Annahme des Einsteinschen Uhrensynchronismus bereits eine Gruppe von Überlichtgeschwindigkeiten aus, eine andere aber nicht, wenn man verlangt, daß der Synchronismus mit dem durch das schnellste Signal gewonnenen identisch sei.

Man kann fragen, ob das Imaginärwerden des Ausdrucks $\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$ für $v > c$ die Überlichtgeschwindigkeit von Körpern (Koordinatensystemen) als unmöglich zeigt. A. Einstein schreibt*: Daß „Körpergeschwindigkeiten, die die Lichtgeschwindigkeit übertreffen, nicht möglich sind, folgt schon aus dem Auftreten der Wurzel $\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$ in der speziellen Lorentztransformation." Dies scheint mir nun zu bedeuten, daß das Imaginärwerden des Ausdrucks $\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$ eine Darstellung des schon ohne Relativitätstheorie geltenden empirischen Bestandes ist, daß die Körper sich nicht schneller als das Licht bewegen. Dagegen scheint mir aus $\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$ nicht zu folgen, daß über diese Erfahrungstatsache hinaus auch in Zukunft niemals Überlichtgeschwindigkeiten entdeckt werden können **.

* A. Einstein, Vier Vorlesungen zur Relativitätstheorie, Braunschweig 1923, S. 25.

** R. Bass, Phys. ZS. 28, 22, 1927. Weiteres siehe ebenda. [Im zugehörigen Bericht (Phys. Ber. 8, 876, 1927) soll es statt Lorentz-Transformation $\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$ heißen].

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

„Diffuse“ und „direkte“ Durchlässigkeit und Methoden zur Messung derselben.

Von **W. Dziobek** in Charlottenburg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1927.)

Es wird für die Begriffe diffuse Durchlässigkeit und direkte (reguläre) Durchlässigkeit eine von der üblichen abweichende Definition aufgestellt; es werden ferner Methoden zur Messung der diffusen und der direkten Durchlässigkeit beschrieben.

Bei den Bestrebungen zur Normung der Beleuchtungsgläser werden den Normungsvorschlägen zwei Größen zugrunde gelegt: Die diffuse Durchlässigkeit und die direkte oder reguläre Durchlässigkeit*.

Die „Internationale Beleuchtungskommission“ hat die Begriffe diffuse und reguläre Reflexion unter ihre Definitionen aufgenommen**. Nach dieser Definition ist unter „Facteur de réflexion d'un corps“ das Verhältnis des gesamten von einem Körper reflektierten Lichtstromes zum auffallenden Lichtstrom zu verstehen. Diese Definition ist vollständig einwandfrei.

Die Definition geht dann weiter und sagt: Der Lichtstrom, der nach den Gesetzen der regulären Reflexion reflektiert ist, wird regulär reflektierter Lichtstrom genannt, und der entsprechende Reflexionsfaktor erhält den Namen „facteur de réflexion régulière“. Der diffus zerstreute Lichtstrom, d. h. der in anderer als der der regulären Reflexion entsprechenden Richtung zerstreute Lichtstrom, ergibt den „facteur de réflexion diffuse“.

Daß diese Definition wissenschaftlich nicht einwandfrei ist, ist in der der Annahme dieser Definition vorausgehenden Diskussion insbesondere von C. W. Fabry und J. W. T. Walsh hervorgehoben worden***.

In der Sitzung der Subkommission für Einheiten und Bezeichnungen, die dieses Jahr in Bellagio stattfand, ist insbesondere im Hinblick auf die Normung der Beleuchtungsgläser beschlossen worden, entsprechend die Begriffe diffuse und reguläre Durchlässigkeit in die Definitionen aufzunehmen; für diese Definitionen trifft genau so das oben über die Begriffe

* Vgl. z. B. Klassifikation lichtstreuender Gläser, Bericht der Unterkommission für physikalische Eigenschaften des Glases, erstattet von M. Pirani und H. Schönborn, Frankfurt a. M., Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft.

** Commission Internationale de l'éclairage, Compte rendu des séances, sixième session, Cambridge, University Press 1926, S. 68.

*** Vgl. ebenda S. 18 und 19.

diffuse und reguläre Reflexion Gesagte zu, nämlich, daß ihre Definition nicht streng ist.

Es fragt sich, ob es nicht möglich ist, die Definition dieser Begriffe auf eine wissenschaftlich einwandfreie Basis zu stellen.

Die Lichtquelle L mit den Dimensionen AB beleuchte das Flächenelement df einer diffus zerstreuenden Fläche (Gips) (Fig. 1). Nach dem Wortlaut der Definition ist dann der innerhalb $RdfS$ fortschreitende Lichtstrom als nach den Gesetzen der regulären Reflexion reflektiert anzusehen und ergibt den „facteur de réflexion régulière". De facto erblickt jedoch ein bei RS befindliches Auge kein Bild der Lichtquelle L — ausgenommen bei nahezu streifendem Eintritt*. Es empfiehlt sich daher, die Aussage, daß das Licht „nach den Gesetzen der regulären Reflexion reflektiert" ist, dahin zu interpretieren, daß darunter nicht verstanden sein soll, daß die Richtung der geometrischen „Lichtstrahlen" eine bestimmte Vorzugsrichtung besitzt, sondern festzusetzen, daß dasjenige Licht „nach den Gesetzen der regulären Reflexion reflektiert ist", das sich nach Reflexion an df in Kugelwellen um die Bildpunkte der Lichtquelle ausbreitet, während dasjenige Licht, das sich in Kugelwellen um df ausbreitet, als diffus reflektiert angesehen wird. Ob das Licht in Kugelwellen um die Elemente von L, oder um die Elemente der reflektierenden Fläche fortschreitet, findet seinen Ausdruck darin, ob das photometrische Entfernungsgesetz von dem Bilde der Lichtquelle L aus oder von der reflektierenden Fläche aus gilt.

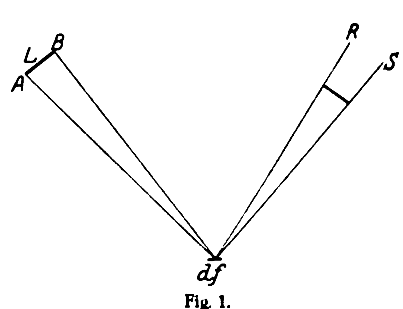


Fig. 1.

Damit ist die obige Schwierigkeit beseitigt. Ergibt die Messung — und sie ergibt es einwandfrei —, daß auch für den innerhalb $RdfS$ fortschreitenden Lichtstrom das photometrische Entfernungsgesetz von df aus gilt, so ist auch dieser Lichtstrom als diffus reflektiert anzusprechen.

Die Erweiterung dieser Begriffsbildung auf den Fall lichtdurchlässiger Gläser ergibt folgendes.

Die Lichtquelle L (Fig. 2) beleuchte die teils direkt, teils diffus durchlässige, in der Entfernung a befindliche Platte P. Berechnet werden

* Vgl. z. B. F. Jentzsch, ZS. f. techn. Phys. 7, 310, 1926.

soll die Beleuchtungsstärke im Punkte K in der Entfernung b von P, senkrecht zu PK. a und b mögen groß gegen die Dimensionen von L und P sein. Auf die Flächeneinheit von P fällt dann, wenn J die Lichtstärke von L ist, der Lichtstrom $\frac{J}{a^2}$. Dieser Größe ist die Flächenhelle e (Leuchtdichte) von P in der Richtung K proportional; es ist also

$$e = \frac{J}{a^2} D_0,$$

wenn mit D_0 der Proportionalitätsfaktor bezeichnet wird. Ist f die Fläche von P, so ist die von P als „Selbstleuchter" in K erzeugte Beleuchtungsstärke

$$\frac{J}{a^2 b^2} f D_0.$$

Zu dieser Beleuchtungsstärke tritt noch diejenige, die von dem nach Passieren von P sich auch weiterhin in Kugelwellen um L fortschreitenden Lichtstrom erzeugt wird; diese Beleuchtungsstärke berechnet sich zu



Fig. 2. Fig. 3.

$\frac{J}{(a+b)^2} r$*, wobei r eine Größe kleiner als 1 bedeutet. Es ergibt sich also die Beleuchtungsstärke E im Punkte K

$$E = J\left\{\frac{f}{a^2 b^2} D_0 + \frac{r}{(a+b)^2}\right\}. \tag{1}$$

Dadurch, das E_1 für das Wertepaar $a_1 b_1$ und E_2 für das Wertepaar $a_2 b_2$ gemessen wird, erhält man r und D_0 als

$$r = \left\{\frac{E_1}{a_2^2 b_2^2} - \frac{E_2}{a_1^2 b_1^2}\right\} \frac{1}{JK}, \tag{2}$$

$$D_0 = \left\{\frac{E_2}{(a_1+b_1)^2} - \frac{E_1}{(a_2+b_2)^2}\right\} \frac{1}{JfK}, \tag{3}$$

wobei

$$K = \frac{1}{(a_1+b_1)^2 a_2^2 b_2^2} - \frac{1}{(a_2+b_2)^2 a_1^2 b_1^2}. \tag{4}$$

---

* Genauer $\frac{J}{\left[a+b-\varDelta\frac{(n-1)}{n}\right]^2}$, worin $\varDelta$ die Dicke der Platte und n ihren Brechungsindex bedeutet; jedoch ist diese Korrektion fast stets zu vernachlässigen.

Die Größe r stimmt mit dem überein, was gemeinhin als reguläre Durchlässigkeit oder Koeffizient der regulären Durchlassung bezeichnet wird.

Stellt man den Auffangschirm seitwärts von LP auf, so daß kein Licht, das sich in Kugelwellen um L ausbreitet, die Auffangplatte erreichen kann (Fig. 3), so ergibt sich die Beleuchtungsstärke auf derselben zu

$$\frac{Jf}{a^2 b^2} D_\nu \cos\nu,$$

so daß sich D_ν als Funktion von ν bestimmen läßt.

Der gesamte auffallende Lichtstrom beträgt $\frac{Jf}{a^2}$, der gesamte diffus zerstreute Lichtstrom $\frac{Jf}{a^2}\pi\int_0^{\pi/2} D_\nu \cos\nu\, d\nu$; es ist also die Größe $\pi\int_0^{\pi/2} D_\nu \cos\nu\, d\nu = D$ die diffuse Durchlässigkeit (bzw. nach anderem Sprachgebrauch der Koeffizient der diffusen Durchlassung). Ist das Kosinusgesetz erfüllt, so ist $D_\nu = \text{const} = D_0$, und es wird $D = \pi D_0$.

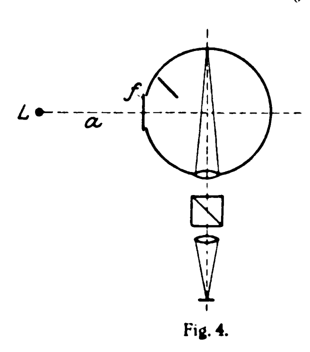


Fig. 4.

Für die Messung der Größe D kommen mehrere Wege in Frage. Ist das Kosinusgesetz mit genügender Genauigkeit erfüllt, so kann D_0 aus (3) errechnet werden, und man erhält $D = \pi D_0$. Ist das Kosinusgesetz nicht erfüllt, so kann man D_ν für eine Reihe von Werten messen und $\int_0^{\pi/2} D_\nu \cos\nu\, d\nu$ graphisch bestimmen. Meßtechnisch einfacher führt folgendes Verfahren zum Ziele.

Man bestimmt zunächst r aus Formel (2). Dann bringt man die Platte P (Fig. 4) vor die Öffnung einer Ulbrichtschen Kugel mit der Öffnung F. Ist die Platte P nicht vorgeschaltet, so tritt der Lichtstrom $\frac{JF}{a^2}$ in die Kugel; ist P vorgeschaltet, so tritt der Lichtstrom $\frac{JF}{a^2}(r + D)$ in die Kugel; es kann also $r + D$, und da r bereits bekannt ist, D bestimmt werden, ohne im einzelnen die Abhängigkeit der Größe D_ν von ν zu kennen.

Nach dem Ausgeführten wird folgende Fassung der Definition der regulären bzw. diffusen Durchlässigkeit vorgeschlagen.

Unter regulärer Durchlässigkeit einer planparallelen Platte wird das Verhältnis desjenigen Lichtstromes, der sich nach dem Durchgang

durch die Platte in Kugelwellen um die Lichtquelle ausbreitet, zum auffallenden Lichtstrom verstanden; unter diffuser Durchlässigkeit wird das Verhältnis desjenigen Lichtstromes, der nach Passieren der Platte in Kugelwellen mit den Elementen der Fläche als Mittelpunkt fortschreitet, zum auffallenden Lichtstrom verstanden.

Eine einfache zahlenmäßige Durchrechnung zeigt nun, daß die oben beschriebenen Methoden zur Bestimmung der im vorigen Absatz definierten regulären und diffusen Durchlässigkeit in manchen Fällen entweder eine zu geringe Helligkeit auf dem Auffangschirm ergeben, oder daß in anderen Fällen die photometrische Meßungenauigkeit die Werte r bzw. D_0 prozentual erheblich verfälschen kann. Es seien deshalb hier die Methoden kurz beschrieben, die zur Ausmessung der versuchsweise als Normalien benutzten Mattglas- bzw. Trübglaskeile in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt benutzt worden sind.

Fig. 5 zeigt die Anordnung zur Ausmessung der direkten Durchlässigkeit der Trübglaskeile. Der Leuchtfaden der Projektionslampe L

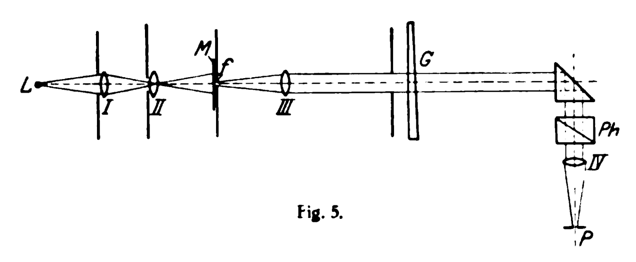


Fig. 5.

wird durch die Linse I in der Linse II abgebildet; Linse II bildet I auf der Trübglasscheibe M ab; es gelingt bei dieser Anordnung, bei geeigneter Wahl von I und II, mit einer 1000-Watt-Projektionslampe auf dem zur Messung benötigten Teile von M eine gleichmäßige Beleuchtungsstärke von etwa 3×10^6 Lux zu erzeugen. M darf keine direkte Durchlässigkeit besitzen.

M wird durch die Linsen III und IV auf der Pupille P abgebildet; der Photometerwürfel Ph wird im parallelen Strahlengang durchsetzt. Bei G kann der Trübglaskeil in den Strahlengang eingeschoben werden. Die Eichung erfolgt, indem bei G an Stelle des Trübglaskeils ein rotierender Sektor in den Strahlengang eingeschaltet wird. Durch Aneinanderschließen verschiedener Meßbereiche, die durch Heller- bzw. Dunklerbrennen der Projektionslampe erhalten werden, ist es möglich, mit dieser Anordnung direkte Durchlässigkeiten r bis zur Größenordnung von 10^{-5} zu messen.

Da Trübgläser im allgemeinen für Rot höhere Durchlässigkeit besitzen als für Violett und die dadurch bedingte Färbung des Feldes die photometrische Einstellgenauigkeit herabsetzt, empfiehlt es sich. durch Vorsetzen eines selektiven Filters P die Durchlässigkeit r für einen engen Spektralbereich zu bestimmen. Besonders empfiehlt sich als Filter das auch in der Pyrometrie viel benutzte rote Farbglas 4512, dessen effektive Wellenlänge bei 4 mm Filterdicke etwa 650 mμ beträgt.

Der Fehler, der von dem vom Trübglaskeil ausgehenden, diffus zerstreuten Lichte, das zum Teil auch zur Pupille gelangt, herrührt, läßt sich der Größenordnung nach abschätzen.

Ist f (Fig. 6) die aus M herausgeblendete Fläche, so ist die Flächenhelle des Trübglaskeils ungefähr $\frac{fe}{h^2} D_0$, wenn mit e die Leuchtdichte von M bezeichnet wird. Da D_0 ungefähr bekannt ist, andererseits M mit der „scheinbaren" Flächenhelle re erscheint, so läßt sich die $\frac{f D_0}{h^2 r}$ 100 % betragende Verfälschung des Resultats errechnen; es ist also notwendig,

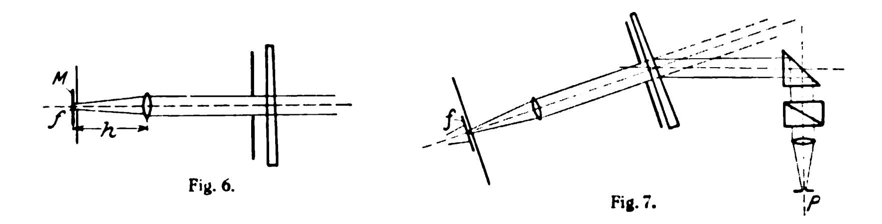


Fig. 6. Fig. 7.

f möglichst klein zu halten, also nicht wesentlich größer als das Bild der Pupille P auf M*.

Für sehr kleine Durchlässigkeiten — $r < 0{,}01$ — ist es zweckmäßig, die Korrektion exakt zu bestimmen. Man erhält sie dadurch, daß man das Photometer so verschiebt und verdreht (Fig. 7), daß kein direktes Licht mehr in das Photometer gelangen kann, wobei das Photometer so zu justieren ist, daß wieder dieselbe Stelle des Trübglaskeils von dem von P ausgehenden Lichtbündel durchsetzt wird wie vorher. Die so erhaltene Einstellung ist als Korrektion abzuziehen, unter der für die hier in Frage kommenden kleinen Winkel und das dichte Milchglas sicherlich erfüllten Annahme der Gültigkeit des Kosinusgesetzes.

* Selbstverständlich ist auch zu prüfen, ob das Einschieben des Trübglaskeils das Bild von P auf M verschiebt.

Fig. 8 zeigt die zur Messung von D_v benutzte Anordnung. Die Projektionslampe L beleuchtet den Keil; ein Stück des Keils wird durch die Linsen I und II auf der Pupille P abgebildet; der Photometerwürfel wird im parallelen Strahlengang durchsetzt. Es ist darauf zu achten, daß das Photometerfeld vollständig dunkel erscheint, wenn sich der Keil

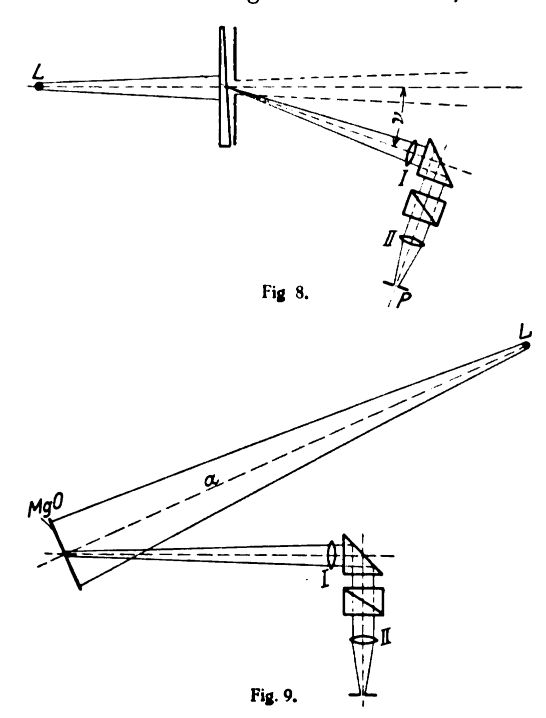


Fig 8.

Fig. 9.

nicht im Felde befindet; eine meßbare Aufhellung tritt bereits durch Einführen einer planparallelen dünnen Platte aus optischem Glase ein; es ergibt sich, daß optisches Glas etwa 1 ‰ des einfallenden Lichtstromes diffus zerstreut.

Die Eichung des Photometers erfolgt am einfachsten mit der in Fig. 9 gezeichneten Anordnung*; für das Albedo der auf Gips aufgetragenen Magnesiumoxydschicht wird der Wert 0,96 zugrunde gelegt. Die Flächenhelle ist dann $\frac{J}{\pi a^2}$ 0,96 HK/cm², wenn J die Lichtstärke der Lampe L ist.

* Die Anordnung gestattet die Eichung mit 1 bis 2 % Genauigkeit; über eine genauere, aber auch meßtechnisch umständlichere Anordnung siehe z. B. F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 15. Aufl., S. 424, 1927.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene gelöster Substanzen.

Von **Otto Schönrock** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 19. November 1927.)

In manchen letzthin erschienenen Arbeiten sind die Verdetschen Konstanten von Mischungen sowie von gelösten Substanzen unrichtig aus den Beobachtungsdaten berechnet worden. Es erscheint daher angebracht, nochmals die Gleichungen für die Verdetsche Konstante zusammenzustellen, einige der früheren fehlerhaften Berechnungen zu verbessern und die auf Grund unrichtiger Resultate gezogenen Schlüsse zu berichtigen.

1. Geschichtliches über die viel benutzten unrichtigen Gleichungen.

In dieser Zeitschrift hat kürzlich Pfleiderer* zur Bestimmung der magnetischen Drehung einer gelösten Substanz die Beziehung

$$\omega (q_1 + q_2) = \omega_1 q_1 + \omega_2 q_2 \qquad (1)$$

erwähnt, worin bezeichnet wird mit ω die Verdetsche Konstante der Lösung, mit ω_1 diejenige des Lösungsmittels, mit ω_2 diejenige des gelösten Stoffes, mit q_1 die Anzahl der Gramm Lösungsmittel in 1 cm^3 Lösung, mit q_2 die Anzahl der Gramm gelösten Stoffes in 1 cm^3 Lösung, und sich dafür auf L. Graetz, Handb. d. Elektr. u. d. Magnet. **4**, 1920, berufen, wo auf S. 404 diese tatsächlich unmöglich zutreffende Gleichung (1) von dem Verfasser des betreffenden Abschnittes, Voigt, seinen eingehenden Betrachtungen über die Mischungsregel für die magnetische Drehung zugrunde gelegt wird. Dem großen Ansehen, das letzterer auf dem Gebiet der Optik mit Recht genossen hat, dürfte es wohl zuzuschreiben sein, daß so vielfach von anderen Forschern die unrichtige Gleichung (1) ohne Kritik übernommen worden ist.

Das Versehen Voigts rührt wohl daher, daß er in der Eile Gleichung (1) den Rechnungen entnommen hat, die von Verdet** in seiner grundlegenden Arbeit über die magnetische Drehung in Salzlösungen angestellt worden sind, und daß diese Arbeit, in der sich leider auch noch manche andere Unrichtigkeiten vorfinden, auf die später noch zurückzukommen

* Walter Pfleiderer, ZS. f. Phys. **39**, 663, 1926.

** Verdet, Ann. chim. phys. **52**, 129. 1858.



sein wird, mit all ihren Fehlern inhaltlich in dem klassischen Werke der Elektrizität von **Wiedemann** ziemlich ausführlich, aber gleichfalls unkontrolliert wiedergegeben worden ist. Gewiß kann man **Voigt** darin zustimmen, daß im Grunde diejenigen Beobachtungen, die eine Abweichung von der Mischungsregel ergeben, größere physikalische Bedeutung haben als die, welche die Regel merklich bestätigen, weil nur erstere eine Anleitung zum tieferen Verständnis des Vorganges geben, während die Bewertung in der Literatur nicht selten die umgekehrte ist, aber dann muß man selbstverständlich auch fordern, daß für die Mischungsregel der richtige mathematische Ausdruck gewählt wird, weil sonst naturgemäß überhaupt keine gelöste Substanz ein konstantes ω_2 aufzuweisen vermag. Handelt es sich bei dieser Regel auch nur um eine mehr oder weniger angenäherte Darstellung der Wirklichkeit, so haben doch zahlreiche ältere richtig ausgewertete Beobachtungen erwiesen, daß für eine sehr große Zahl von Stoffen die Regel innerhalb der Beobachtungsfehler streng erfüllt ist, indem sich für die betreffende Substanz auch in verschiedenen Lösungsmitteln immer das gleiche ω_2 ergibt.

Zwar werden seit langem in **Kohlrauschs** Lehrbuch der praktischen Physik (z. B. 15. Auflage von 1927, S. 391) die richtigen Formeln zur Berechnung von ω_2 aufgeführt, jedoch ohne nähere Ableitung und dann noch eingekleidet in das Gewand der von den Chemikern gewöhnlich benutzten molekularen Drehung. Deshalb mag zunächst die einfache Gleichung für die Mischungsregel in Form der **Verdetschen** Konstanten hergeleitet werden, um dann zu zeigen, daß diese Gleichung mit derjenigen im **Kohlrausch** für die molekularen Drehungen übereinstimmt.

2. Aufstellung der für die Mischungsregel gültigen Gleichungen.

Bekanntlich ist nach dem **Faradayschen** Gesetz der Drehungswinkel α eines linear polarisierten, homogenen Lichtstrahles (von der Wellenlänge λ in Luft) sowohl der Länge l der durchstrahlten Schicht als auch der der Richtung des Lichtstrahles parallelen Komponente des magnetischen Feldes proportional. Durchsetzen demnach die Lichtstrahlen den Körper in der Richtung der Kraftlinien eines magnetischen Feldes von der Stärke $\mathfrak{H}$, so wird

$$\alpha = \omega \, l \, \mathfrak{H}. \tag{2}$$

Werden hierin α in Winkelminuten, l in Zentimeter und $\mathfrak{H}$ in Gauß ausgedrückt, so heißt $\omega = [\mathrm{cm}^{-1/2}\,\mathrm{g}^{-1/2}\,\mathrm{sec}]$ die **Verdetsche** Konstante des betreffenden Körpers und bedeutet die Drehung für 1 cm und die Intensität 1 Gauß.



Nun ist ja die Mischungsregel der Ausdruck dafür, daß die Moleküle oder Atome einer Substanz magnetisch so drehen, als wenn jedes für sich da wäre. Nehmen wir also $1 \times 1 \times 1$ cm^3 Lösung und lassen im Felde $\mathfrak{H} = 1$ die Lichtstrahlen senkrecht zu einer Würfelfläche hindurchtreten, so ist auch $l = 1$ und demnach die Drehung der Lösung gleich ω. Jetzt denken wir uns die Lösung entmischt und die beiden Stoffe von den auf Wasser von 4° bezogenen, entsprechenden Dichten s_1 und s_2 in Richtung der Lichtstrahlen hintereinander geschichtet, dann ist das Volumen des einen Stoffes $\frac{q_1}{s_1}$, demgemäß die Länge der durchstrahlten Schicht $l_1 = \frac{q_1}{s_1}$ und somit die verursachte Drehung nach Gleichung (2) $\alpha_1 = \omega_1 \frac{q_1}{s_1}$. Entsprechend ergibt sich für den zweiten Stoff $\alpha_2 = \omega_2 \frac{q_2}{s_2}$, so daß wird $\omega = \alpha_1 + \alpha_2$, mithin

$$\omega = \omega_1 \frac{q_1}{s_1} + \omega_2 \frac{q_2}{s_2}. \tag{3}$$

Man erkennt hieraus, daß Gleichung (1) auch für den denkbar einfachsten Fall nicht richtig ist.

Gleichung (3) wird ihre Gültigkeit merklich behalten, solange die Stoffe nicht chemisch aufeinander einwirken. Geringe Kontraktion bzw. Dilatation beim Vermischen spielt zumeist gar keine Rolle gegenüber der Genauigkeit, mit der ω_2 gewöhnlich ermittelt werden kann. Die von Verdet allgemein ausgesprochene Gesetzmäßigkeit, das magnetische Drehvermögen einer Lösung sei gleich der Summe der den Konzentrationen proportionalen Drehvermögen der einzelnen Bestandteile, steht mit Gleichung (3) im Einklang.

Sie gilt nicht nur für die Verdetschen Konstanten, sondern allgemein für beliebig große Drehungswinkel, denn multipliziert man beide Seiten der Gleichung mit $l\,\mathfrak{H}$, so wird

$$\alpha = \alpha_1' \frac{q_1}{s_1} + \alpha_2' \frac{q_2}{s_2} \tag{4}$$

oder, verallgemeinert auf m Bestandteile einer Lösung,

$$\alpha = \sum_m \alpha_m' \frac{q_m}{s_m}. \tag{5}$$

Auch brauchen die Drehungen α bzw. α_m' nicht gerade in Winkelminuten ausgedrückt zu werden, sondern es kann als Maßeinheit z. B. der unter sonst gleichen Versuchsbedingungen (also wieder dasselbe λ, l und $\mathfrak{H}$) durch Wasser von 4° erzeugte Drehwinkel α_0 gewählt werden, mit anderen

Worten: es dürfen beide Seiten der Gleichung (5) durch α_0 dividiert werden. Dieses geschieht nämlich bei der Berechnung der molekularen Drehungen chemischer Verbindungen. Dabei ist zu beachten, daß, wenn die Messungen bei der Temperatur t ausgeführt werden, α_0 den Drehwinkel des Wassers von 4° C für die Länge l_t bezeichnet.

Zwei allgemeine Beziehungen werden im folgenden noch gebraucht. Bedeutet s die auf Wasser von 4° bezogene Dichte der Lösung, so ist

$$s = q_1 + q_2 + \cdots + q_m. \tag{6}$$

Bezeichnen weiter die Größen p den Prozentgehalt, d. h. p_m die Anzahl der Gramm des Stoffes m in 100 g Lösung, also $p_1 + p_2 + \cdots + p_m = 100$, so wird allgemein

$$q_m = \frac{p_m s}{100}. \tag{7}$$

Im **Kohlrausch** findet sich zur Berechnung der molekularen Drehung A_2 des gelösten Stoffes die folgende Formel, in die von uns oben gebrauchte Bezeichnungsweise umgeändert, angeführt:

$$A_2 = \frac{M_2}{q_2}\left(\frac{\alpha}{\alpha_0 M_0} - \frac{q_1 A_1}{M_1}\right). \tag{8}$$

Hierin bedeuten A_1 die molekulare Drehung des Lösungsmittels, die M die Molekulargewichte der entsprechenden chemischen Verbindungen, also z. B. für Wasser $M_0 = 18{,}016$. Als molekulare Drehung wird nun allgemein definiert

$$A_m = \frac{\alpha_m' M_m}{\alpha_0 s_m M_0}. \tag{9}$$

Somit folgt aus Gleichung (8)

$$\frac{\alpha}{\alpha_0 M_0} = \frac{q_1 A_1}{M_1} + \frac{q_2 A_2}{M_2},$$

$$\frac{\alpha}{\alpha_0 M_0} = q_1 \frac{\alpha_1'}{\alpha_0 s_1 M_0} + q_2 \frac{\alpha_2'}{\alpha_0 s_2 M_0},$$

$$\alpha = q_1 \frac{\alpha_1'}{s_1} + q_2 \frac{\alpha_2'}{s_2},$$

eine Gleichung, die mit Gleichung (4) und folglich auch mit Gleichung (3) identisch ist.

Es sei noch bemerkt, daß gemäß den obigen Festsetzungen stets

$$\frac{(\alpha_m')_t}{(\alpha_0)_{4^0}} = \frac{(\omega_m)_t}{(\omega_0)_{4^0}} \tag{10}$$

ist, wobei $(\omega_0)_{4^0}$ die Verdetsche Konstante des Wassers für 4° C bezeichnet, die z. B. bei Benutzung von Natriumlicht (D-Linie) gleich 0,01311 Minuten ist.



Von Interesse dürfte noch der Hinweis sein, daß die Gleichung (5) vollkommen homogen gebaut ist, weil sie in der Form geschrieben werden kann

$$\alpha \frac{\sum\limits_m q_m}{s} = \sum_m \alpha'_m \frac{q_m}{s_m}$$

oder auch

$$\alpha \frac{\sum\limits_m p_m}{s} = \sum_m \alpha'_m \frac{p_m}{s_m}.$$

3. Bemerkungen zur Verdetschen Abhandlung.

Dieser bezieht die Drehungen auf diejenige des Wassers als Einheit. Zwar dividiert er sie nicht durch $(\alpha_0)_{4^0}$, sondern durch $(\alpha_0)_t$, doch ist das schon in Anbetracht der erreichten Genauigkeit ohne Belang für die folgenden Betrachtungen. Den Berechnungen muß daher nach Gleichung (4) die Gleichung

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = \frac{\alpha'_1}{\alpha_0} \frac{q_1}{s_1} + \frac{\alpha'_2}{\alpha_0} \frac{q_2}{s_2}$$

zugrunde gelegt werden. Bezeichnet man die Verhältniszahlen der Drehungswinkel mit dem Buchstaben ε, so wird

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \frac{q_1}{s_1} + \varepsilon_2 \frac{q_2}{s_2}. \tag{11}$$

Verdet untersucht zunächst wässerige Salzlösungen, wofür $\varepsilon_1 = 1$ und bei ihm genügend genau $s_1 = 1$ gesetzt werden kann, und berechnet die magnetische Drehung des gelösten Stoffes zu $\frac{\varepsilon - q_1}{q_2}$. Diese Rechnungsmethode ist wenig berechtigt, weil man so in Wahrheit die Größe $\frac{\varepsilon_2}{s_2}$ findet, denn aus Gleichung (11) folgt für Wasser als Lösungsmittel

$$\frac{\varepsilon_2}{s_2} = \frac{\varepsilon - q_1}{q_2}. \tag{12}$$

Für eine Reihe von Salzen findet nun Verdet, daß sich die Größe $\frac{\varepsilon_2}{s_2}$ als unabhängig vom Volumgehalt q_2 darstellt, woraus dann natürlich folgt, daß auch $\varepsilon_2 = \frac{\omega_2}{\omega_0}$ sich als unabhängig von der Konzentration der Lösungen erweist.

Ganz anders wird die Sache nun aber, wenn er untersucht, ob die magnetische Drehung ε_2 eines Salzes von der Art des Lösungsmittels abhängt, und dann seinen Berechnungen nicht die richtige Gleichung (11) zugrunde legt. So habe er z. B. für die Drehung des Eisenchlorids Fe_2Cl_6 in Wasser, Äthyläther, Äthylalkohol und Methylalkohol als Lösungsmitteln recht wenig übereinstimmende Werte erhalten. Die Frage, ob dem wirklich so ist, muß offen bleiben, weil er keine näheren Angaben macht, seine Rechnungen also nicht kontrolliert werden können. Bei den Drehungsbestimmungen für Ammoniumnitrat NH_4NO_3 auf S. 143 ist die Berechnung fehlerhaft, scheint aber richtig zu werden, wenn man $p_1 = 43$ und $p_2 = 57$ durch $p_1 = 53$ und $p_2 = 47$ ersetzt, sowie an Stelle von $\frac{\varepsilon_2}{s_2} = 0{,}401$ die Zahl 0,410 schreibt.

Prinzipiell unrichtig ist des weiteren die auch in Wiedemanns Elektrizität übergegangene Behauptung Verdets, bei der Berechnung der magnetischen Drehungen von Salzen müsse man die Annahme machen daß in den Lösungen die Salze im wasserfreien Zustande enthalten seien, denn würde man sie mit ihrem Kristallwasser als Hydrate ansehen, so ergäben sich für sie aus verschieden konzentrierten Lösungen ungleiche Werte von $\frac{\varepsilon_2}{s_2}$. Offenbar sind ihm hier Versehen verschiedener Art unterlaufen. Die Beobachtungen werden mit Eisenchlorür $FeCl_2 + 4\,H_2O$ und Ferrosulfat $FeSO_4 + 7\,H_2O$ ausgeführt. Erstere auf S. 144 müssen hier unberücksichtigt bleiben, weil sie mit den offenbar fehlerhaften Angaben $p_1 = 72{,}2$ und $p_2 = 28{,}3$ beginnen und ferner manche für die Nachrechnung nötige Zahlenangaben nicht gemacht werden. Es bleibt daher nur das zweite Beispiel übrig, das aber leider gleichfalls Rechenfehler enthält.

Lösung I, $p_2 = 17{,}4$ wasserfreies Salz $FeSO_4$, $s = 1{,}1932$, $\varepsilon = 0{,}740$; Lösung II, $p_2 = 10{,}5$, $s = 1{,}1135$, $\varepsilon = 0{,}838$. Daraus ergibt sich nach den Gleichungen (7) und (12) für I $\frac{\varepsilon_2}{s_2} = -1{,}18$ bzw. für II $-1{,}36$, an Stelle der von Verdet angegebenen Zahlen $-1{,}24$ bzw. $-1{,}35$. Am deutlichsten wird Verdets Meinung widerlegt, wenn man die beiden Werte $\frac{\varepsilon_2}{s_2}$ rechnerisch einander völlig gleich macht und dann zusieht, welche Werte sich ergeben für den Fall, daß sich das Salz als Hydrat in der Lösung befände. Da die Übereinstimmung für Lösung II die bessere ist, wählen wir letztere zum Ausgangspunkt. Mit Hilfe der fünf-

stelligen Logarithmentafel ergibt die Rechnung für II $\frac{\varepsilon_2}{s_2} = -1{,}356\,28$, und diesen selben Wert liefert I, wenn man $\varepsilon = 0{,}703\,999$ setzt, was also von jetzt ab geschehen mag.

Für das Hydrat $FeSO_4 + 7\,H_2O$ ist $M_2 = 278{,}022$, für das wasserfreie Salz $M_2' = 151{,}91$, folglich p_2 mit dem konstanten Faktor $c = \frac{M_2}{M_2'}$ zu multiplizieren. Das ergibt für I $p_2 = 31{,}8450$ und für II $p_2 = 19{,}2168$, somit für das Hydrat aus I $\frac{\varepsilon_2}{s_2} = -0{,}287\,460$ und aus II den gleichen Wert $-0{,}287\,480$. Verdet dagegen rechnet die beiden Zahlen $-0{,}2$ bzw. $-0{,}3$ heraus.

In ähnlicher Weise erhält man für $FeSO_4$ auch zwei gleiche Werte $\frac{\varepsilon_2}{s_2}$, wenn dem Kristallwasser $7\,H_2O$ ein ganz anderer Wert, z. B. $\frac{\varepsilon_3}{s_3} = 1{,}2$, eigen wäre. Dann wird nämlich für I

$$q_1 = 0{,}813\,227, \quad q_2 = 0{,}207\,614, \quad q_3 = 0{,}172\,359,$$

$$\frac{\varepsilon_2}{s_2} = \frac{\varepsilon - q_1 - \frac{\varepsilon_3}{s_3} q_3}{q_2} = -1{,}522\,34,$$

für II

$$q_1 = 0{,}899\,515, \quad q_2 = 0{,}116\,921, \quad q_3 = 0{,}097\,064, \quad \frac{\varepsilon_2}{s_2} = -1{,}522\,34.$$

Ergeben sich also im Falle der ersten Annahme aus verschieden konzentrierten Lösungen praktisch gleiche Werte von $\frac{\varepsilon_2}{s_2}$, so trifft das auch im selben Grade wiederum zu, wenn man eine der beiden anderen Annahmen macht. Dieses läßt sich auch allgemein wie folgt beweisen.

Bezeichnet man für die zweite Lösung die Größen durch mit einem Strich versehene Buchstaben, so sei z. B. für ein wasserfreies Salz entsprechend Gleichung (11)

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \frac{q_1}{s_1} + \varepsilon_2 \frac{q_2}{s_2},$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_1 \frac{q_1'}{s_1} + \varepsilon_2 \frac{q_2'}{s_2}.$$

Im Falle des Salzes als Hydrats seien die Buchstaben mit einem horizontalen Strich versehen, also

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \frac{\bar{q}_1}{s_1} + \bar{\varepsilon}_2 \frac{\bar{q}_2}{\bar{s}_2},$$

$$\bar{q}_2 = c\, q_2,$$

$$\bar{q}_1 = q_1 - q_2 (c - 1),$$

$$\bar{\varepsilon}_2 \frac{\bar{q}_2}{\bar{s}_2} = \varepsilon_1 \frac{q_1}{s_1} + \varepsilon_2 \frac{q_2}{s_2} - \varepsilon_1 \frac{\bar{q}_1}{s_1},$$

$$\bar{\varepsilon}_2 = \frac{\bar{s}_2}{c} \left\{ \frac{\varepsilon_2}{s_2} + \frac{\varepsilon_1}{s_1} (c - 1) \right\}.$$

Diesem Ausdruck sieht man ohne weiteres an, daß für $\bar{\varepsilon}_2'$ dieselbe Gleichung gilt, mithin $\bar{\varepsilon}_2 = \bar{\varepsilon}_2'$ wird.

Nimmt man das Kristallwasser für sich, so ergibt sich in ähnlicher Weise, wenn man die entsprechenden Größen zur Unterscheidung durch große Buchstaben bezeichnet,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \frac{Q_1}{s_1} + E_2 \frac{q_2}{s_2} + \varepsilon_3 \frac{q_3}{s_3},$$

$$q_3 = q_2 (c - 1),$$

$$Q_1 = q_1 - q_2 (c - 1) = \bar{q}_1,$$

$$E_2 \frac{q_2}{s_2} = \varepsilon_1 \frac{q_1}{s_1} + \varepsilon_2 \frac{q_2}{s_2} - \varepsilon_1 \frac{Q_1}{s_1} - \varepsilon_3 \frac{q_3}{s_3},$$

$$E_2 = s_2 \left\{ \frac{\varepsilon_2}{s_2} + \frac{\varepsilon_1}{s_1} (c - 1) - \frac{\varepsilon_3}{s_3} (c - 1) \right\}.$$

Da alle Größen auf der rechten Seite der Gleichung auch für die zweite Lösung ihren Wert beibehalten, so wird wieder $E_2 = E_2'$.

Aus alledem folgt also, daß es nicht möglich ist, auf Grund von Versuchen mit nur einer Art von Lösungen Schlüsse über die chemische Zusammensetzung des gelösten Stoffes im Sinne der vorhergehenden Betrachtungen zu ziehen. Wohl kann man oft mit Vorteil sich der magnetischen Drehung bedienen, um einfach physikalische Auflösungen oder schwache Verbindungen von chemischen gut definierten Verbindungen zu unterscheiden. Z. B. im Falle der Konstitution von Doppelsalzen untersucht man erst die Salze einzeln und darauf in geeigneten Gemischen als Doppelsalze; addieren sich dann nicht einfach die Drehungen der einzelnen Salze, so muß bei dem betreffenden Doppelsalz eine chemische Umlagerung, d. h. eine feste chemische Verbindung eingetreten sein.

4. Bemerkungen zur Pfleidererschen Abhandlung.

Eine Neuberechnung seiner Beobachtungen erübrigt sich hier, weil die Konzentrationen an gelöster Substanz zu gering sind, ihre Verdetsche Konstante deshalb nicht mit einiger Sicherheit abgeleitet werden kann, was übrigens Pfleiderer selbst schon in seiner Arbeit bemerkt. Zu solchem Zwecke besser benutzbar ist diejenige seines Vorgängers Krethlow*, welche in demselben Laboratorium angefertigt worden ist und deswegen noch im folgenden näher besprochen werden soll.

An dieser Stelle werde nur eine Bemerkung Pfleiderers richtiggestellt, die auf jeden Fall leicht zu Mißverständnissen Anlaß geben kann. Er sagt nämlich, bei schwacher Konzentration könnte man die Differenz der Verdetschen Konstanten der Lösung und des Lösungsmittels als ein Maß für die magnetische Drehung der gelösten Substanz betrachten, und wäre die Differenz $\omega - \omega_1$ von derselben Größenordnung wie die Fehler von ω und ω_1, so ließe sich auch für ω_2 kein einigermaßen sicherer Wert berechnen. Das ist so allgemein nicht zutreffend, denn aus Gleichung (3) folgt doch

$$\omega_2 = \frac{s_2}{q_2}\left(\omega - \omega_1 \frac{q_1}{s_1}\right). \tag{13}$$

Ergibt sich also für beliebig verschiedene Konzentrationen q_2 stets noch innerhalb der Beobachtungsfehler der Unterschied $\omega - \omega_1$ gleich null, d. i. $\omega = \omega_1$, so folgt aus Gleichung (13), weil bei Annahme der Gültigkeit der Mischungsregel

$$\sum_m \frac{q_m}{s_m} = 1 \tag{14}$$

ist, daß dann auch $\omega_2 = \omega_1$ wird, wobei s_1 und s_2 sehr verschieden sein können. Das findet man natürlich auch, wenn man die beobachteten Zahlenwerte in Gleichung (13) einsetzt und ω_2 berechnet. Man kann also wohl nicht gut sagen, daß die Differenz $\omega - \omega_1$ ein Maß für die Verdetsche Konstante ω_2 sei.

5. Richtigstellung der magnetischen Drehung in Krethlows Arbeit.

a) Verdetsche Konstante des d-Camphers $C_{10}H_{16}O$. Alle Beobachtungsdaten beziehen sich auf die Temperatur 20°. Als Lösungsmittel dient Benzol C_6H_6. Sie sind nebst den berechneten Werten ω_2.

* Alfred Krethlow, ZS. f. wiss. Photogr. **23**, 233, 1925.



so wie sie in der Krethlowschen Abhandlung stehen, in den beiden folgenden Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Lösung	s	q_1	q_2
I.	0,9176	0,477 622	0,439 978
II.	0,9042	0,622 907	0,281 293
III.	0,8930	0,753 342	0,139 658

Tabelle 2.

Wellenlänge λ in μ =		0,654 80	0,589 298	0,544 19	0,486 14
Benzol.	ω_1 =	0,023 588	0,030 083	0,036 075	0,047 186
Lösung I . . .	ω =	0,017 892	0,022 604	0,027 089	0,035 428
„ II . . .		0,020 075	0,025 410	0,030 459	0,039 735
„ III . . .		0,021 893	0,027 771	0,033 284	0,043 509
Campher I . .	ω_2 =	0,011 707	0,014 48	0,017 33	0,022 66
„ II . .		0,012 29	0,015 06	0,018 02	0,023 23
„ III . .		0,012 74	0,015 29	0,018 22	0,023 67

Hieraus sehe man, so schließt Krethlow, ohne weiteres, daß das Verdetsche Gesetz nicht gelte; es folge auch, daß mit abnehmender Konzentration q_2 die Verdetsche Konstante ω_2 zunehme, und daß die Differenz zwischen den ω_2-Werten der einzelnen Lösungen für alle Wellenlängen eine konstante Zahl sei; dies würde also heißen, die Rotationsdispersionskurve der magnetischen Drehung verschiebe sich für die einzelnen Lösungen parallel. Das stimmt nun alles nicht, denn all dies wird nur durch systematische Rechenfehler vorgetäuscht, weil Krethlow bei seinen Rechnungen die unrichtige Gleichung (1) benutzt.

Nach der richtigen Gleichung (13) ergeben sich nämlich, da $s_1 = 0{,}8790$ und $s_2 = 0{,}998$ ist, für ω_2 die folgenden richtig berechneten Werte der Tabelle 3.

Tabelle 3.

Wellenlänge λ in μ =		0,654 80	0,589 298	0,544 19	0,486 14
Campher I . . .	ω_2 =	0,011 51	0,014 20	0,016 98	0,022 20
„ II . .		0,011 92	0,014 52	0,017 36	0,022 34
„ III . .		0,011 98	0,014 21	0,016 90	0,021 92

Die Werte ω_2 zeigen jetzt keinen ausgeprägten Gang mehr mit q_2. Die Abweichungen liegen tatsächlich völlig innerhalb der Beobachtungsfehler, denn in Übereinstimmung mit der Angabe Pfleiderers folgt auch aus

den Beobachtungen Krethlows, daß die Werte ω_1 und ω auf etwa 0,4 % sicher sind, woraus sich ergibt, daß die Fehler der Größen ω_2 bereits viele Einheiten in der dritten gültigen Ziffer betragen können.

Demgemäß wird auch die Gleichung (14) hinreichend gut erfüllt; es ist nämlich $\frac{q_1}{s_1} + \frac{q_2}{s_2}$ für Lösung I gleich 0,984, für II gleich 0,991, für III gleich 0,997, statt gleich 1. Die Abweichungen sind gering gegenüber den möglichen Fehlern bis zu etwa 7 % in den Werten von ω_2.

Um für diese die wahrscheinlichsten Mittelwerte abzuleiten, hat man zu berücksichtigen, daß der Fehler von ω_2 hauptsächlich durch denjenigen der Differenz $\omega - \omega_1 \frac{q_1}{s_1}$ bedingt wird, und ihre Genauigkeit direkt proportional der Größe der Differenz gesetzt werden kann. Den Werten ω_2 sind daher verschiedene Gewichte beizulegen, und zwar proportional $\omega - \omega_1 \frac{q_1}{s_1}$ oder $\frac{\omega_2 q_2}{s_2}$ oder einfach q_2, d. h. der Mittelwert ist zu berechnen als $\frac{[\omega_2 q_2]}{[q_2]}$. So ergeben sich als Verdetsche Konstanten des Camphers aus Benzollösungen bei 20° C die folgenden Werte:

λ in μ . . . . =	0,654 80	0,589 298	0,544 19	0,486 14
ω_2 in Winkelminuten =	0,011 72	0,014 30	0,017 10	0,022 20

b) Prüfung des Verdetschen Gesetzes mittels eines Esters. Besonders sorgfältige Messungen zur Prüfung des Verdetschen Gesetzes hat Krethlow mit dem Bornylencarbonsäureester des 3-Methylpentanols $C_{17}H_{28}O_2$ angestellt, einer flüssigen Substanz, weil eine solche den Vorteil habe, daß ihre wirkliche magnetische Drehung ohne Lösungsmittel gemessen werden könne. Es sei hier bemerkt, daß derartige Untersuchungen mit Flüssigkeiten schon wiederholt vorgenommen worden sind und ausnahmslos die Gültigkeit der Gleichung (3) bestätigt haben, falls zwischen den Flüssigkeiten nicht chemische Reaktionen eintreten.

Die Beobachtungen beziehen sich wieder auf $t = 20°$ und Benzol als Lösungsmittel; sie sind in den beiden folgenden Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Lösung	s	q_1	q_2
Reine Substanz	0,948 21	0	0,948 21
I	0,916 3	0,379 02	0,537 28
II	0,893 5	0,670 90	0,222 60

Tabelle 5.

Stoff	Wellenlänge λ in μ =	0,589 298	0,544 19
Benzol	ω_1 =	0,029 754	0,035 721
Reine Substanz	ω_2 =	0,014 845	0,017 483
Lösung I	ω =	0,021 000	0,025 110
„ II		0,026 113	0,031 368
Reine Substanz (beob.) . .	0,948 21 ω_2 =	0,014 076	0,016 578
Aus Lösung I (ber.) . . .	nach Gleichung (1) ω_2 =	0,014 824	0,017 623
Aus Lösung II (ber.) . . .	nach Gleichung (1) ω_2 =	0,015 140	0,018 248

Die obigen Werte ω_1 für Benzol fand Krethlow nach einer exakten Neubestimmung. Man fragt sich vergeblich, weshalb er plötzlich die berechneten ω_2 mit dem für die reine Substanz beobachteten Werte $s_2 \omega_2$ vergleicht; ein stichhaltiger Grund läßt sich dafür in keiner Weise anführen, da doch selbst nach der unrichtigen Gleichung (1) für $q_1 = 0$ einfach $\omega_2 = \omega$ wird.

Aus seinen Zahlen, so schließt er (allerdings alles irrtümlich), folge mit Sicherheit, daß das Verdetsche Gesetz für diesen Ester nicht gelte; weiter folge, daß die Abweichungen für die kleinere Wellenlänge größer seien als für die längere, auch prozentual; trage man die ω_2-Werte als Funktion der Konzentration in einem Koordinatensystem auf, so zeige sich, daß ω_2 keine lineare Funktion der Konzentration, sondern von höherer Ordnung sei; der Wert ω_2 nehme hier wie beim Campher mit abnehmender Konzentration größere Werte an; im Gegensatz zum Campher nehme aber hier die Differenz zwischen den ω_2-Werten mit abnehmender Wellenlänge zu, während sie bei jenem eine Konstante zu sein scheine; mit diesen Messungen sei gezeigt, daß das Verdetsche Gesetz bei beiden untersuchten Substanzen nicht gelte.

In Wirklichkeit ist jedoch das Gegenteil der Fall; die nach Gleichung (13) richtigen Werte ω_2 für den Ester enthält die folgende Tabelle 6. Aus diesen Zahlen folgt mit Sicherheit, daß ω_2 merklich konstant ist, weil die Abweichungen vollkommen innerhalb der Beobachtungsfehler liegen. Das durch Gleichung (3) richtig ausgedrückte Verdetsche Gesetz gilt also auch für diesen Ester merklich genau.

Tabelle 6.

Lösung	Wellenlänge λ in μ =	0,589 298	0,544 19
Reine Substanz	ω_2 =	0,014 84	0,017 48
Aus Lösung I		0,014 42	0.017 13
Aus Lösung II		0,014 50	0,017 48

Ebenso ist Gleichung (14) recht gut erfüllt, da sich für beide Lösungen $\frac{q_1}{s_1} + \frac{q_2}{s_2} = 0{,}998$ ergibt.

6. Zusammenfassung.

Das Verdetsche Gesetz bzw. die Mischungsregel für die magnetische Drehung, richtig angewandt, ergibt als Verdetsche Konstante einer Lösung den Wert

$$\omega = \sum_m \omega_m \frac{q_m}{s_m}, \tag{15}$$

worin ω_m, q_m, s_m bzw. bedeuten die Verdetsche Konstante, den Volumgehalt pro Kubikzentimeter, die Dichte der einzelnen in der Lösung vorhandenen Stoffe. Diese Gleichung ist mit seltenen Ausnahmen immer dann merklich gültig, wenn die Gleichung (14): $\sum_m \frac{q_m}{s_m} = 1$ hinreichend genau für die Lösung zutrifft.

Es wird allgemein bewiesen, daß Verdets Behauptung, auf Grund von magnetischen Drehungsbestimmungen an nur einer Art von Lösungen lasse sich z. B. entscheiden, ob in diesen das Salz als wasserfrei oder als Hydrat anzusehen sei, unrichtig ist.

Ergibt sich im Falle $m = 2$ stets $\omega = \omega_1$, so folgt auch $\omega_2 = \omega_1$, wobei s_1 und s_2 sehr verschieden sein können.

Aus Krethlows Beobachtungen wird im Gegensatz zu seinen Rechnungen gezeigt, daß die Verdetsche Konstante des Camphers sich aus Benzollösungen tatsächlich als konstant ergibt, und es werden ihre genauen Werte ermittelt (Zahlenangaben am Schluß des Abschnittes 5a). Desgleichen gilt auch für den Carbonsäureester $C_{17}H_{28}O_2$ und Benzol die Mischungsregel entsprechend Gleichung (15) sehr genau.

Thermodynamische Gleichgewichte und Wechselwirkungen in der neuen Gastheorie.

Von **W. Bothe** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 21. November 1927.)

Das Massenwirkungsgesetz wird in einer Form abgeleitet, in welcher es auch für Gemische von Bose-Einstein- und Fermi-Gasen gilt. Die Gesetze der Wechsel wirkungen in solchen Gemischen werden diskutiert.

Die neuen Annahmen über die Statistik idealer Gase, welche Pauli, Fermi und Dirac formuliert haben*, haben bereits unverkennbare Erfolge gezeitigt**. Es scheint daher angebracht, ihre Konsequenzen für die Wechselwirkung von Molekeln, Atomen und Elektronen miteinander und mit Lichtquanten etwas eingehender zu diskutieren. Man kann solchen Betrachtungen denkbar allgemeinen Charakter geben, wenn man die Analogie zwischen der Strahlungsformel und der Fermischen Geschwindigkeitsverteilung der Molekeln eines idealen Gases beachtet. Allerdings ist die Analogie nicht so eng wie in dem schon von Jordan diskutierten Falle, daß nicht nur die Lichtquanten, sondern auch die Gasmolekeln der Bose-Einsteinschen Statistik unterliegen***. Wohl aber kann man sich mit Nutzen einer Bemerkung von L. Brillouin**** bedienen, wonach die drei in Frage kommenden Formen der Statistik (nämlich: Boltzmann, Bose-Einstein, Fermi) als spezielle Fälle aus einer allgemeineren, einfach zu formulierenden Annahme folgen.

Wir betrachten im folgenden stets einen abgeschlossenen Raum, welcher Lichtquanten, freie Elektronen, Molekeln verschiedener Arten und Quantenzustände, allgemein verschiedene „Teilchen $A_1, A_2, \ldots$" im thermodynamischen Gleichgewicht enthält. Als gleichartig sollen nur solche Teilchen gelten, welche statistisch einander vertreten können, also z. B. nicht Molekeln derselben chemischen Natur in verschiedenen Quanten-

---

* W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925; **41**, 81, 1927. E. Fermi, ebenda **36**, 902, 1926. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926.

** W. Pauli jr., a. a. O.; A. Sommerfeld, Die Naturwissensch. **15**, 825, 1927. Immerhin scheint es noch zweifelhaft, ob diese Annahmen allgemein für materielle Gase oder nur für das Elektronengas zutreffen.

*** P. Jordan, ZS. f. Phys. **33**, 649, 1925. In einer späteren Arbeit desselben Verfassers (ebenda **41**, 711, 1927) sind bereits einige der hier abgeleiteten Resultate enthalten.

**** L. Brillouin, C. R. **184**, 589, 1927.

zuständen *. Zwischen den Teilchen sollen Wechselwirkungsprozesse vorkommen, welche nach der Reaktionsgleichung verlaufen:

$$\sum q_\varkappa A_\varkappa = \sum q_\mu A_\mu + W, \tag{1}$$

in Worten: je $q_\varkappa$ Teilchen der $\varkappa$-ten Art reagieren miteinander, als Reaktionsprodukte treten je q_μ Teilchen der μ-ten Art auf; die Energietönung sei W. Hierbei brauchen einerseits die A_μ nicht alle von den $A_\varkappa$ verschieden zu sein, andererseits braucht aber auch nicht die Gesamtzahl der Teilchen erhalten zu bleiben, so daß alle Emissions-, Absorptions-, Dissoziations-, Assoziationsprozesse, elastische und unelastische Stöße usw. in die Betrachtung einbegriffen sind.

Unser Ziel wird sein, die Häufigkeit dieser Prozesse in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der verschiedenen Teilchenarten zu finden. Hierzu müssen wir zunächst das chemische Gleichgewicht zwischen den Teilchenarten berechnen.

Das chemische Gleichgewicht. Wir nehmen in diesem Abschnitt der bequemeren Schreibweise wegen an, daß alle A_μ von allen $A_\varkappa$ verschieden sind; für das Resultat ist diese Annahme natürlich belanglos. Den Phasenraum der $A_\varkappa$ teilen wir in kleine Bereiche gleicher Größe, deren räumliche Dimensionen das Volumen 1, deren Impulsdimensionen das Volumen $d\mathfrak{G}_\varkappa$ einschließen, wo der Einfachheit halber $d\mathfrak{G}_\varkappa$ für das Produkt der drei Komponenten des Translationsimpulses steht. Die Zahl der Elementarzellen in einem Bereich ist

$$Z_\varkappa = z_\varkappa d\mathfrak{G}_\varkappa; \quad z_\varkappa = \begin{cases} h^{-3} \text{ für Materie,} \\ 2h^{-3} \text{ für Strahlung.} \end{cases} \tag{2}$$

Wellenmechanisch gesprochen ist $Z_\varkappa$ die Zahl der „elementaren Strahlenbündel", welche für materielle Teilchen genau ebenso wie für die Strahlung zu finden ist**, nur mit dem Unterschied, daß der Polarisationsfaktor 2 fortfällt. Mit $E_{\varkappa s}$ bezeichnen wir die kinetische Energie im s-ten Bereich.

Mit Brillouin machen wir nun folgende fundamentale Annahme: Jedes Teilchen, welches in einer bestimmten Elementarzelle bereits enthalten ist, verringert die Apriori-Wahrscheinlichkeit, daß ein weiteres Teilchen sich in dieser Zelle befindet, um einen Bruchteil β, wobei β eine für die Teilchenart charakteristische Konstante ist. Sind also im s-ten Bereich N_s Teilchen vorhanden, so sind für ein $(N_s + 1)$-tes Teilchen

* W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **41**, 97, 1927.

** M. v. Laue, Ann. d. Phys. **44**, 1197, 1914.



nur noch $(Z - \beta N_s)$ Zellen verfügbar. Daher ist die Zahl der Möglichkeiten, N_s Teilchen in den Z Zellen unterzubringen:

$$Z(Z-\beta)(Z-2\beta)\dots[Z-(N_s-1)\beta] = \frac{\beta^{N_s}\Gamma\left(\frac{Z}{\beta}+1\right)}{\Gamma\left(\frac{Z}{\beta}-N_s+1\right)},$$

wo Γ die gewöhnlich mit diesem Buchstaben bezeichnete Eulersche Funktion bedeutet. Weiter ist die Zahl der Möglichkeiten, eine vorgegebene Gesamtzahl N von Teilchen auf die einzelnen Bereiche in bestimmter Weise aufzuteilen: $N!/(\Pi N_s!)$. Somit wird die gesamte „thermodynamische Wahrscheinlichkeit" einer Anordnung

$$P = N! \prod_s \frac{\beta^{N_s}\Gamma\left(\frac{Z}{\beta}+1\right)}{N_s!\,\Gamma\left(\frac{Z}{\beta}-N_s+1\right)}.$$

Wendet man hierin die Stirlingsche Formel an, so wird

$$\log P = -\sum_s \left[N_s \log N_s + \left(\frac{Z}{\beta} - N_s\right)\log(Z - \beta N_s)\right] + C, \tag{3}$$

wo C von den N_s unabhängig ist. Wie man leicht nachrechnet, bleibt dieser Ausdruck auch gültig, wenn $\beta < 0$ ist, d. h. wenn die Anwesenheit von Teilchen in einer Zelle den weiteren Eintritt von solchen begünstigt.

Die Gleichgewichtsbedingung für unsere Mischung erhalten wir jetzt, wenn wir den Ausdruck (3) über alle Teilchenarten summieren und seine Variation nach den N_s gleich 0 setzen:

$$\sum_\varkappa \sum_s \log\left(\frac{Z_\varkappa}{N_{\varkappa s}} - \beta_\varkappa\right)\delta N_{\varkappa s} + \sum_\mu \sum_s \log\left(\frac{Z_\mu}{N_{\mu s}} - \beta_\mu\right)\delta N_{\mu s} = 0. \tag{4}$$

Die Nebenbedingungen sind durch die Reaktionsgleichung (1) in folgender Weise festgelegt. Eine virtuelle Änderung in der Verteilung denken wir uns dadurch entstanden, daß Δ Elementarprozesse der betrachteten Art erfolgten; dann lauten die Nebenbedingungen:

$$\sum_s \delta N_{\varkappa s} + q_\varkappa \cdot \Delta = 0, \tag{5}$$

$$\sum_s \delta N_{\mu s} - q_\mu \cdot \Delta = 0, \tag{6}$$

$$\sum_\varkappa \sum_s E_{\varkappa s}\delta N_{\varkappa s} + \sum_\mu \sum_s E_{\mu s}\delta N_{\mu s} - W \cdot \Delta = 0. \tag{7}$$

Bringt man an den Gleichungssystemen (5) und (6) die Lagrangeschen Multiplikatoren $\lambda_\varkappa$ bzw. λ_μ, an (7) den Multiplikator λ_0 an und addiert (4) bis (7), so folgt

$$N_{\varkappa s} = \frac{Z_\varkappa}{e^{\lambda_\varkappa + \lambda_0 E_{\varkappa s}} + \beta_\varkappa}, \quad N_{\mu s} = \frac{Z_\mu}{e^{\lambda_\mu + \lambda_0 E_{\mu s}} + \beta_\mu}, \tag{8}$$

$$\sum_\varkappa q_\varkappa \lambda_\varkappa - \sum_\mu q_\mu \lambda_\mu - W\lambda_0 = 0. \tag{9}$$

In der üblichen Weise schließt man:

$$\lambda_0 = \frac{1}{kT}.$$

Zwecks exakterer Schreibweise setzen wir noch

$$N_{\varkappa s} = n_{\varkappa s} d\mathfrak{G}_\varkappa,$$

ferner

$$e^{-\lambda_\varkappa} = c_\varkappa \quad \text{usw.},$$

und erhalten mit Weglassung des jetzt überflüssigen Index s

$$n(\mathfrak{G}_\varkappa)\, d\mathfrak{G}_\varkappa = \frac{z_\varkappa d\mathfrak{G}_\varkappa}{\frac{1}{c_\varkappa} e^{\frac{E_\varkappa}{kT}} + \beta_\varkappa} \quad \text{usw.}, \tag{10}$$

$$\frac{\prod c_\varkappa^{q_\varkappa}}{\prod c_\mu^{q_\mu}} = e^{-\frac{W}{kT}}. \tag{11}$$

Die Gleichung (10), in welcher jetzt die $E_\varkappa$ als Funktionen der $|\mathfrak{G}_\varkappa|$ zu denken sind, stellt mit $\beta_\varkappa = +1$ das Fermische Verteilungsgesetz dar, welches z. B. für das Elektronengas gilt, und zwar gleich in relativistischer Form. Die Festsetzung $\beta_\varkappa = -1$ führt zur Bose-Einsteinschen Statistik; die Plancksche Strahlungsformel erhält man, indem man gleichzeitig $c_\varkappa = 1$ setzt, wovon wir jedoch im folgenden keinen Gebrauch zu machen brauchen; in der Tat sind ja auch Gleichgewichte theoretisch möglich, wo für die Strahlung $c_\varkappa \neq 1$ ist*. Mit $\beta = 0$ endlich erhält man die Boltzmannsche Statistik. Die Koeffizienten $c_\varkappa$ sind als Funktionen der Konzentration der $\varkappa$-Teilchen sowie der Temperatur aufzufassen. Soll zwischen den verschiedenen Gaskomponenten, der Strahlung usw. Gleichgewicht bestehen, so muß zwischen den $c_\varkappa$ die Beziehung (11) gelten, welche das „Massenwirkungsgesetz“ in der neuen Gastheorie darstellt; es unterscheidet sich von dem klassischen dadurch, daß im allgemeinen die $c_\varkappa$ nicht einfach den Konzentrationen proportional sind**.

---

* W. Bothe, ZS. f. Phys. **23**, 223, 1924; P. Jordan, a. a. O.

** Vgl. E. Fermi, a. a. O., Gleichung (21) und (22); unser $c_\varkappa$ heißt dort A.

Das Wechselwirkungsgesetz. Wir lassen die Beschränkung, daß alle μ-Teilchen von allen $\varkappa$-Teilchen verschieden sein sollen, wieder fallen, und müssen nun den in Rede stehenden Prozeß etwas präziser beschreiben als es durch die Reaktionsgleichung (1) geschehen ist: wir betrachten einen solchen Prozeß, bei welchem die Translationsimpulse der $q_\varkappa$ Teilchen $\varkappa$-ter Art in bestimmten infinitesimalen Bereichen in der Nachbarschaft der Werte $\mathfrak{G}_\varkappa^1 \ldots \mathfrak{G}_\varkappa^\lambda \ldots \mathfrak{G}_\varkappa^{q_\varkappa}$ liegen; entsprechend sollen die $\mathfrak{G}_\mu^\nu$ vorgegeben sein, wobei aber zu beachten ist, daß die Bedingung erfüllt sein muß:

$$\sum\sum \mathfrak{G}_\varkappa^\lambda = \sum\sum \mathfrak{G}_\mu^\nu. \tag{12}$$

Um nun die Symmetrie zu wahren, kann man folgendermaßen vorgehen: Jeder mögliche Elementarprozeß wird durch einen Punkt im Raume der $\mathfrak{G}_\varkappa^\lambda$ und $\mathfrak{G}_\mu^\nu$ repräsentiert (Dimensionen des Raumes: $\Sigma q_\varkappa + \Sigma q_\mu$). Alle diese Punkte liegen infolge der Bedingung (12) auf einer (Hyper-) Ebene. Auf dieser Ebene geben wir ein Flächenelement $d\sigma$ vor und betrachten nur solche Prozesse, deren repräsentierende Punkte in dieses Flächenelement fallen. Für die Häufigkeit H solcher Prozesse machen wir den Ansatz:

$$H = K d\sigma \cdot \prod_\varkappa \prod_\lambda n_\varkappa(\mathfrak{G}_\varkappa^\lambda) \cdot \prod_\mu \prod_\nu \left(1 - \beta_\mu \frac{n_\mu(\mathfrak{G}_\mu^\nu)}{z_\mu}\right). \tag{13}$$

Hierin soll K eine Funktion der $\mathfrak{G}$, nicht aber der Temperatur sein †.

Daß der Ansatz (13) in der Tat das thermische Gleichgewicht garantiert, zeigt man in der üblichen Weise, indem man den inversen Prozeß zu dem erstbeschriebenen betrachtet. Dessen Häufigkeit H^* schreibt man nach dem Muster der Gleichung (13) hin, indem man überall μ, ν statt $\varkappa$, λ schreibt, und umgekehrt; ferner tritt an die Stelle von K eine neue Funktion K^*. Das $d\sigma$ bleibt offenbar dasselbe, so daß es sich aus der Gleichgewichtsbedingung

$$H = H^* \tag{14}$$

fortheht. Trennt man jetzt nach den Indizes, so lautet die Gleichung (14):

$$K \prod_\varkappa \prod_\lambda \frac{n_\varkappa}{1 - \beta_\varkappa n_\varkappa / z_\varkappa}(\mathfrak{G}_\varkappa^\lambda) = K^* \prod_\mu \prod_\nu \frac{n_\mu}{1 - \beta_\mu n_\mu / z_\mu}(\mathfrak{G}_\mu^\nu).$$

Setzt man die n nach (10) ein und beachtet, daß entsprechend der Reaktionsgleichung (1)

$$\sum\sum E_\varkappa^\lambda = \sum\sum E_\mu^\nu - W$$

† Für einige spezielle Fälle hat schon Jordan diesen Ansatz diskutiert (a. a. O.).

ist, so reduziert sich die Gleichgewichtsbedingung auf

$$K \prod_{\varkappa} (z_{\varkappa} c_{\varkappa})^{q_{\varkappa}} = K^* e^{-\frac{W}{kT}} \prod_{\mu} (\varepsilon_{\mu} c_{\mu})^{q_{\mu}},$$

oder nach (11) schließlich

$$K \prod z_{\varkappa}^{q_{\varkappa}} = K^* \prod z_{\mu}^{q_{\mu}}. \tag{15}$$

Diese einfache Gleichung enthält die Temperatur nicht mehr, sie kann also durch passende Wahl der Funktionen K und K^* befriedigt werden. Damit ist gezeigt, daß der Ansatz (13) das thermodynamische Gleichgewicht sichert.

Diese Betrachtungen dürften die einzig sinngemäße Ausdehnung der früher von Einstein, Pauli u. a. durchgeführten Gedankengänge darstellen. Bezüglich der Strahlung ($\beta = -1$) ergeben sie nichts Neues: Strahlung von der nach dem Prozeß auftretenden Frequenz vermag über die „spontan“ verlaufenden Prozesse hinaus solche zu induzieren. Dagegen tritt bezüglich der Materie, sofern sie der Fermi-Statistik unterliegt ($\beta = +1$), der entgegengesetzte Effekt ein: die Häufigkeit wird herabgesetzt, wenn Teilchen einer Art und Geschwindigkeit, welche nach dem Prozeß auftreten würde, in großer Dichte vorhanden sind. Wenn diese Dichte so groß ist, daß auf jedes elementare Wellenbündel ein Teilchen kommt, d. h. wenn die betreffende Gaskomponente für die in Frage kommende Geschwindigkeit vollkommen entartet ist, so ist in der Grenze der Prozeß überhaupt unmöglich.

Da nun bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt jede Komponente eines Gasgemisches entweder verschwinden oder vollständig entarten muß, so folgt, daß beim absoluten Nullpunkt in einem im chemischen Gleichgewicht befindlichen Gasgemisch alle Wechselwirkungen aufhören sollten, obwohl die Wärmebewegung nicht aufzuhören braucht. Dies gilt jedoch im allgemeinen nicht, wenn das chemische Gleichgewicht gestört ist. Nach der alten Gastheorie hat man bekanntlich geschlossen, daß beim Nullpunkt die „partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten“ unter allen Umständen verschwinden, der „chemische Widerstand“ also unendlich groß wird*.

Anwendungen. Als erstes Beispiel möge der von Einstein in seiner grundlegenden Arbeit** behandelte Fall dienen: normale Atome (Index 1) + angeregte Atome (2) + Lichtquanten (3). Rechnet man zu-

* Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie, 8. bis 10. Aufl., S. 754, 1921.
** A. Einstein, Phys. ZS. 18, 121, 1917.

nächst „klassisch“ ($\beta_1 = \beta_2 = 0$, $\beta_3 = -1$), so wird für die Lichtabsorption

$$H = K n_1 n_3 d\sigma,$$

für die Lichtemission nach (2)

$$H^* = K^* n_2 (1 + \tfrac{1}{2} h^3 n_3) d\sigma,$$

wobei nach (2) und (15) die Beziehung besteht:

$$2 h^{-3} K = K^*.$$

Beachtet man, daß n_3 mit der Strahlungsdichte ϱ_ν zusammenhängt durch

$$\varrho_\nu = n_3 \cdot 4\pi \mathfrak{G}^2 \cdot \frac{d|\mathfrak{G}|}{d\nu} \cdot h\nu = n_3 \cdot \frac{\alpha}{2} (h\nu)^3, \quad \alpha = \frac{8\pi h}{c^3},$$

so erkennt man in diesen Gleichungen unschwer die Einsteinschen Beziehungen zwischen den induzierten und spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten wieder. Diese Beziehungen gelten nun auf Grund der neuen Statistik nur noch für dünne Gase und hohe Temperaturen. Im allgemeinen wäre nach Fermi $\beta_1 = \beta_2 = +1$ zu setzen; dann wird

$$H = K n_1 n_3 (1 - h^3 n_2) d\sigma, \tag{16}$$

$$H^* = K^* n_2 (1 - h^3 n_1)(1 + \tfrac{1}{2} h^3 n_3) d\sigma. \tag{17}$$

Die Gleichung (16) sagt aus, daß das „atomare Absorptionsvermögen“ für Strahlung kleiner sein sollte, wenn angeregte Atome in so großer Dichte vorhanden sind, daß sie ein entartetes Gas bilden. Praktisch wären jedoch hierzu unmögliche Materiedichten erforderlich. Nach Gleichung (17) wäre zu erwarten, daß ein angeregtes, ruhendes Atom, welches sich inmitten eines entarteten Gases von ebensolchen, aber unangeregten Atomen befindet, eine größere mittlere Lebensdauer besitzt als ein isoliertes angeregtes Atom.

Erheblich sicherer scheint das entsprechende Ergebnis im Falle der Wechselwirkung zwischen Strahlung und freien Elektronen; es besagt, daß auch der Comptonsche Streukoeffizient eines entarteten Elektronengases herabgesetzt ist. Betrachtet man die Leitungselektronen eines Metalls als entartetes Gas, was weitgehend zulässig erscheint, und nimmt ihre Zahl gleich derjenigen der Metallatome an, so ergibt sich als mittlere kinetische Elektronenenergie etwa 10^{-11} Erg (6 Volt!). Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht ist die maximale Rückstoßenergie der Elektronen nur von der Größenordnung 10^{-16} Erg; für so kleine Energien ist aber das Elektronengas vollkommen entartet. Somit zeigt sich, daß mit sichtbarem Licht ein Comptoneffekt an Metallen auch dann nicht zu erwarten wäre, wenn die Metallelektronen genügend frei wären (bekanntlich hat man bisher nur die

Bindung der Elektronen für das Fehlen des Comptoneffekts unter den angegebenen Bedingungen verantwortlich gemacht). Dieser Einfluß sollte sich bis in das Gebiet weicher Röntgenstrahlen hinein erstrecken. Im härteren Röntgengebiet sind dagegen die Rückstoßenergien im allgemeinen so groß gegenüber den Wärmeenergien, daß der in Frage stehende Entartungseffekt hier keine Rolle spielen kann. Ebenso wäre es verständlich, wenn in der äußerst dünnen Elektronenhülle der Sonne, welche sicher nicht entartet ist, ein sichtbarer Comptoneffekt auftreten würde, wie Compton gelegentlich vermutet hat*.

Schließlich lassen sich ganz entsprechende Betrachtungen auch über die Zusammenstöße zwischen materiellen Teilchen anstellen. So ergeben sich in einem stark entarteten Fermi-Gase sehr große freie Weglängen.

Charlottenburg, 5. November 1927.

* Vgl. etwa Handb. d. Phys. XXIII, 418, 1926.

Über den Einfluß sehr geringer Beimischungen auf die Zündspannung der Edelgase *.

Von **F. M. Penning** in Eindhoven (Holland).

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 22. November 1927.)

Der Einfluß sehr geringer Beimischung von Hg und Ar auf die Zündspannung V_z des Neons wurde quantitativ bestimmt. Die Erklärung wurde gefunden in der Ionisierung der Fremdatome durch die metastabilen Atome des Neons. Die notwendige Bedingung für diesen Vorgang: $V'_i < V_{\text{met.}}$ wurde geprüft bei Ne, Ar und He als Hauptgasen mit verschiedenen anderen Gasen als Beimischung und stets bestätigt gefunden. Andererseits erniedrigten immer Beimischungen, wobei $V'_i < V_{\text{met.}}$ die Zündspannung; nur NO in Ar machte eine Ausnahme von dieser Regel, was aber auf Grund des Termschemas von NO nicht zu verwundern braucht.

§ 1. Einleitung. Die unten beschriebene Untersuchung wurde veranlaßt durch eine Reihe von Messungen über die Zündspannung des Neons. Die Elektroden waren dabei ebene parallele Eisenplatten von etwa 2,5 cm Durchmesser, etwa 1 cm voneinander entfernt, der Gasdruck war ungefähr 20 mm. Die gefundenen Resultate zeigten anfangs sehr große Differenzen, obgleich gut gereinigtes Neon (mit einigen Prozenten He) angewandt wurde; auch waren die Röhren immer geraume Zeit bei 400° C gepumpt, und die Elektroden im Vakuum durch Hochfrequenzströme weitgehend entgast. War z. B. die Zündspannung (V_z) sofort nach dem Füllen 400 Volt, so war sie nach dem Abschmelzen der Röhre oft um 100 Volt und mehr gefallen. Eine Glimmentladung von einigen Milliampere zwischen den Elektroden gab dann wieder eine beträchtliche Steigung von V_z, ebenfalls das Eintauchen der ganzen Röhre in flüssige Luft. Eine schwache elektrodenlose Hochfrequenzentladung gab zuweilen eine Erhöhung, zuweilen eine Erniedrigung von V_z. Außerdem zeigte sich, daß V_z sich oft mit der Zeit stark änderte.

Eine nähere Untersuchung zeigte, daß die Zündspannung einen ungefähr konstanten hohen Wert annahm, wenn die Röhre während einiger Zeit mit einer Glimmentladung von 10 bis 20 mA betrieben wurde. Da bekanntlich die Beimischungen unedler Gase auf diese Weise verschwinden, lag es nahe, diesen Endwert als die richtige Zündspannung des reinen Gases zu betrachten. Der Wert war bei Neon immer höher

* Eine vorläufige Mitteilung über diese Messungen erschien in Naturwissenschaften **15**, 818, 1927.



als die Werte, welche weniger gut definierten Umständen entsprachen*. Für diese Auffassung spricht auch der Umstand, daß der auf solche Weise erreichte Endwert ungefähr (innerhalb 10 %) mit der Zündspannung übereinstimmte, welche für dasselbe pd (Druck × Elektrodenabstand) bei einer anderen Reihe von Messungen mit einer Plattenentfernung von 1 mm gefunden wurde, wobei das Neon über Kohle in flüssiger Luft und glühendes Kupferoxyd zirkulierte.

In dieser letztgenannten Anordnung wurden die Elektroden nicht mit einer Glimmentladung betrieben, und deshalb ist es auch sehr unwahrscheinlich, daß der hohe Endwert der Zündspannung in der ersten Röhre einer Veränderung der Elektrodenoberfläche durch die Glimmentladung zuzuschreiben ist. Durch folgendes Experiment konnte das

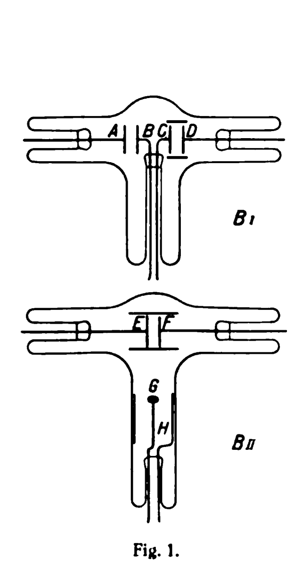


Fig. 1.

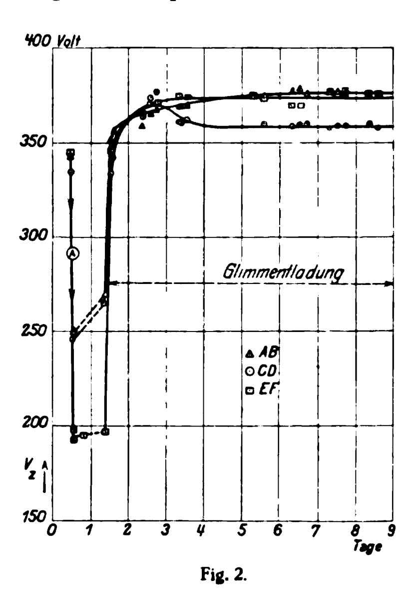


Fig. 2.

jedoch ganz außer Frage gestellt werden. In einer Röhre B_I (Fig. 1) befanden sich zwei Paare Eisenelektroden. Das Paar CD diente zur Reinigung des Gases durch eine Glimmentladung; zwischen AB wurde immer nur, zur Messung der Zündspannung, während kurzer Zeit ein sehr kleiner Strom übergeleitet (etwa 10^{-7} A). Während des Brennens der Glimmentladung befand sich um CD herum ein Glasring, um zu

* Bekanntlich können von größeren Beimischungen (etwa mehreren Prozenten) die Zündspannungen von Edelgasen gesteigert werden. Von solchen großen Verunreinigungen war hier aber niemals die Rede.

verhindern, daß die Glimmentladung auch auf die Rückseite der Elektroden überging. In der Röhre B_{II} war nur ein Paar Eisenelektroden angebracht; zur Reinigung des Gases konnte darin eine Glimmentladung zwischen einem Stück destillierten Magnesiums G (Kathode) und einem Metallring H übergehen. Während dieser Glimmentladung war um EF ein Glasring geschoben, um zu verhindern, daß zerstäubtes Magnesium auf die Eisenplatte kam. Zwischen EF ging wieder nur der schwache Strom zum Messen der Zündspannung über. Die Resultate der Messungen für alle drei Paare Eisenelektroden sind in Fig. 2 aufgetragen.

Unmittelbar nach dem Füllen mit Neon lagen die Werte für V_z zwischen 335 und 345 Volt. Das Abschmelzen der Röhren (angedeutet mit A) gab eine beträchtliche Erniedrigung um 100 bis 150 Volt; darauf brannte die Glimmentladung, wodurch V_z wieder schnell anstieg. Aus der Figur geht nun hervor, daß bei den Elektroden, zwischen welchen die starke Glimmentladung überging, die Zündspannung denselben hohen Endwert erreichte, wie bei den Elektroden, zwischen welchen nur Ströme von 10^{-7} A übergingen*. Jedenfalls wird es so klar, daß es sich bei den beschriebenen starken Erniedrigungen von V_z um Änderungen des Gasinhalts handelt. So kann z. B. der Einfluß des Abschmelzvorganges einer sehr geringen Menge Wasserdampf zugeschrieben werden, welche dabei frei wird. Das steht in Einklang mit der Beobachtung, daß Eintauchen der ganzen Röhre in flüssige Luft V_z wieder erhöhte.

Nun hatte sich schon vor Jahren bei Untersuchungen von Holst und Oosterhuis gezeigt, daß die Zündspannung des Neons durch Beimischung von kleinen Mengen anderer Gase erniedrigt wurde, deren Ionisierungsspannung unterhalb der Anregungsspannung des Neons lag, und dieser Umstand hat bei technischen Entladungsröhren tatsächlich Anwendung gefunden. In letzter Zeit ist diese Erscheinung von de Groot** mit der Stromdichte des normalen Kathodenfalles in Zusammenhang gebracht, welcher auch für ein Gemisch von Neon mit ein wenig Argon eine ähnliche

---

* Daß der Endwert für AB 17 Volt höher liegt als für CD, kann dem etwas größeren Abstand zwischen A und B zugeschrieben werden. Vielleicht ist der eigentümliche Verlauf für CD am zweiten und dritten Tag durch Oberflächeneffekte verursacht. Daß dadurch kleinere Änderungen (bis vielleicht 10 bis 20 Volt) veranlaßt werden können, wollen wir nicht verneinen. Man siehe dafür: J. Taylor, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 73, 1927; Phil. Mag. **3**, 753, 1927 (vgl. Utrechter Dissertation, Kap. 3 und 4). Die großen Änderungen bis zu 600 Volt, welche dieser Autor bei Helium beobachtet hat (Nature **120**, 477, 1927), sind aber nach unserer Meinung bestimmt der fortwährenden Reinigung des Gasinhalts zuzuschreiben.

** W. de Groot, Naturwiss. **15**, 818, 1927.

Anomalie aufweist. Es war wichtig, den Einfluß dieser Beimischungen auf die Zündspannung quantitativ zu verfolgen und zu versuchen, die Ursache der Erscheinung festzustellen.

§ 2. Die Meßmethode. Die Methode zur Messung der Zündspannung ist in Fig. 3 dargestellt. *B* ist die Entladungsröhre, *W* ein großer Widerstand von 1 bis 40 $M\Omega$, *V* ein elektrostatisches Voltmeter, *A* ein Zeigergalvanometer (1 Skalenteil $= 10^{-7}$ A); bei *C* kann nötigenfalls eine Akkumulatorenbatterie zur Messung von Spannungen über 500 Volt eingeschaltet werden. Die Spannung wird mit dem Potentiometer *P* so lange gesteigert, bis *A* einen Ausschlag zeigt. Meistens geht dabei ein sehr kleiner kontinuierlicher Strom ($< 10^{-6}$ A) durch *B*, die Entladung wird aber auch mehrmals sofort intermittierend. Die Methode hat den Vorteil, daß man durch diese äußerst geringen Ströme keine Gefahr läuft, bei den Messungen die Elektroden oder den Gasinhalt stark zu ändern. Da die Charakteristik bei diesen kleinen Strömen eine fallende ist*, kann man die auf solche Weise gefundene Spannung der Zündspannung der Glimmentladung gleichsetzen. Außerdem wurde dies auch oft durch Einsetzen eines viel kleineren Widerstandes an Stelle von *W* kontrolliert, wodurch direkt die Glimmentladung entstand.

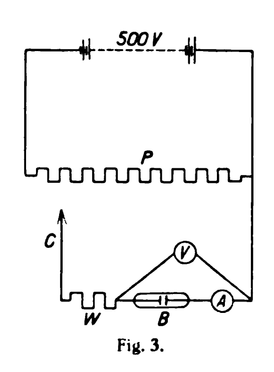


Fig. 3.

Ein zweiter Vorteil dieser Methode ist, daß man auf solche Weise den Einfluß von Verzögerungen kontrollieren kann. Die Zündspannung liegt nämlich sicher nicht unter dem Wert der Spannung, welchen das Voltmeter anzeigt, wenn schon ein kleiner kontinuierlicher Strom durch das Rohr geht. Bei den hier beschriebenen Messungen zeigte sich im allgemeinen die Erhöhung der Zündspannung durch Verzögerungen höchstens um einige Volt.

Wir wollen nun zuerst die quantitativen Resultate mitteilen, welche mit Neon gefunden wurden, dem bzw. Quecksilber und Argon zugefügt war. Wenn nicht das Gegenteil erwähnt wird, sind in allen folgenden Experimenten immer Röhren von dem im Anfang des § 1 genannten Typus (ebene Eisenelektroden auf etwa 1 cm Abstand voneinander) benutzt worden. Um das Gas in der Entladungsröhre von den letzten

---

* Vgl. R. Seeliger und J. Schmekel, Phys. ZS. **26**, 471, 1925; F. M. Penning, ebenda **27**, 187, 1926; J. Taylor, Phil. Mag. **8**, 368, 1927.

Spuren von Verunreinigungen zu befreien, wurde stets geraume Zeit eine Glimmentladung durchgeschickt *.

§ 3. Neon und Quecksilber. Bei diesen Messungen war der Neondruck 21 mm, in der Röhre war ein Tropfen Quecksilber vorhanden. Nach Reinigung des Gases auf die übliche Weise wurden die Messungen mit der ganzen Röhre in einem Temperaturbade ausgeführt, um die Spannung des Quecksilberdampfes variieren zu können. Für die niedrigsten Temperaturen wurde flüssige Luft oder flüssiger Stickstoff angewandt, für die Temperaturen von — 60 bis + 10° C Petroleum, welches mittels durchströmender kalter Luft ungefähr auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Vor den Messungen bei + 30 bis + 90° C wurde die Röhre zuerst noch einige Zeit bei etwa + 100° C gebrannt, um Gase, welche vielleicht bei dieser hohen Temperatur noch von den Wänden frei kommen könnten, zu binden. Die Resultate einiger Meßreihen sind in Fig. 4 wiedergegeben. Die Kreise beziehen sich auf Messungen bei steigender, die Dreiecke und Quadrate auf Messungen bei sinkender Temperatur. Die anderen Zeichen deuten einzelne Messungen an verschiedenen Tagen bei Zimmertemperatur an. Der Wert von V_z bei den niedrigsten Temperaturen darf der Zündspannung des reinen Neons gleichgesetzt werden. In die (semilogarithmische) Fig. 6 ist die Erniedrigung ΔV_z der Zündspannung als Funktion des Prozentsatzes Quecksilber in Neon aufgetragen **.

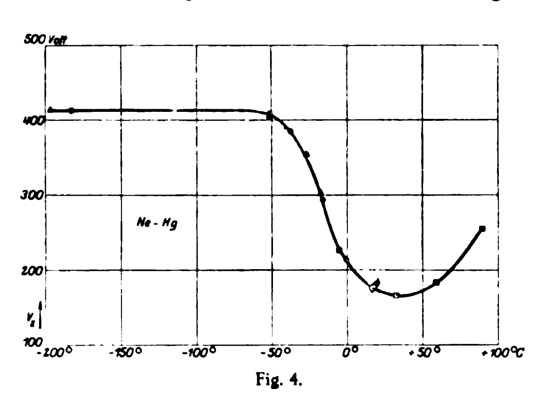


Fig. 4.

§ 4. Neon und Argon. Die Messungen fanden in drei verschiedenen Röhren von dem gewöhnlichen Typus statt. Alle drei wurden zuerst mit reinem Neon gefüllt, dessen Zündspannung nach dem Aus-

* Das Neon enthielt immer einige Prozent Helium, welche natürlich durch die Glimmentladung nicht entfernt werden konnten. Das Helium hat aber wegen seiner hohen Ionisierungsspannung nur sehr wenig Einfluß (vgl. Fig. 5 für den analogen Fall Ar—Ne).

** Für die Berechnung des Quecksilberdruckes wurde die Formel von Smith und Menzies gebraucht (Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 1334, 1923). Da die Messungen dieser Autoren sich nur bis 0° C erstrecken, ist für die Punkte, welche in Fig. 6 durch punktierte Zeichen angegeben sind, tatsächlich extrapoliert.

brennungsvorgang gemessen wurde. Bei der ersten Röhre konnten dann Mengen von 0,0001, 0,001 und 0,01 % Ar beigefügt werden, bei der zweiten Mengen von 0,01, 0,1 und 1 % Ar. Das Ar befand sich in kleinen Seitenröhren; eine Glaswand zwischen diesen und der Entladungsröhre konnte durch eine eiserne Kugel zertrümmert werden. Nach der Beimischung des Argons wurde immer wieder eine Entladung durchgeschickt, bis V_z konstant war. Die Messungen mit größeren Argonmengen fanden an der dritten Röhre statt. An diesen waren eine Anzahl Seitenröhren angeschmolzen, welche an der Außenseite offen und von der Röhre durch eine zerbrechbare Wand geschieden waren. Nach der Bestimmung der Zündspannung des reinen Gases wurde die Röhre mit einer der Seitenröhren an die Fülleinrichtung angeschmolzen; nach Evakuieren und Zerbrechen der Zwischenwand konnte dann das erforderliche Ne-Ar-Gemisch eingelassen werden. Die Resultate für V_z sind in Fig. 5 mit linearer, in Fig. 6 (für die kleineren Prozentsätze) mit logarithmischer Abszissenskale aufgetragen. Aus dieser letzten Figur ist zu ersehen, wie man die Hg-Kurve durch Verschieben über einen Abstand 1 nahezu mit der Argonkurve zusammenfallen lassen kann. Das heißt also, daß eine Quecksilberbeimischung ungefähr denselben Einfluß auf die Zündspannung des Neons hat, wie eine zehnfache Argonbeimischung.

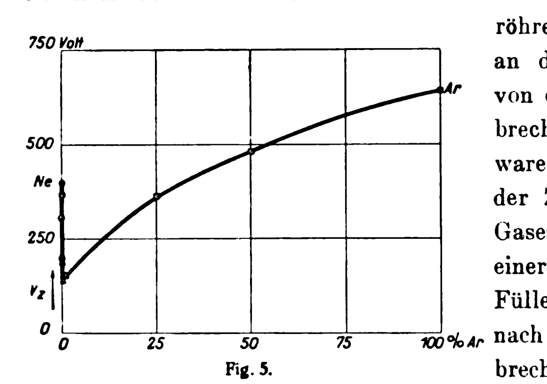


Fig. 5.

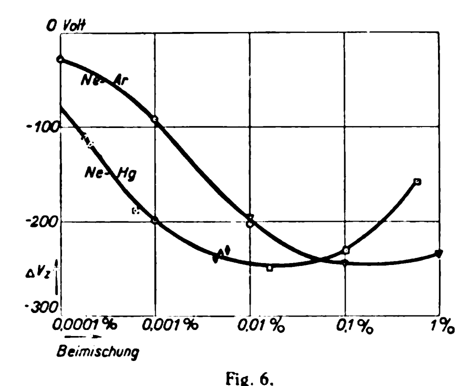


Fig. 6.

§ 5. Einfluß der Elektronenstöße. Eine naheliegende Erklärung der beschriebenen Erniedrigung von V_z würde die folgende sein: das beigemischte Gas hat eine niedrigere Ionisierungsspannung als das Hauptgas und wird also leichter von einem Elektron ionisiert werden. Für das Zustandekommen der geforderten Menge positiver Ionen wird

die Röhrenspannung also niedriger sein können als bei dem reinen Gase. Wenn das jedoch die Ursache wäre, so würde man annehmen müssen, daß ein Elektron so viele Stöße mit den Gasatomen erleidet, daß Atome, welche in einer Beimischung von 0,0001 % vorhanden sind, noch in beträchtlicher Zahl von Elektronen getroffen werden. Nun ist es möglich, unter Benutzung der Formel von Hertz für die Diffusion von Elektronen in einem elektrischen Felde und der bekannten Werte für die Ionisationswahrscheinlichkeit in Neon, die Zahl der Stöße, welche ein Elektron macht, bevor es ionisiert, abzuschätzen*. Für den in § 3 beschriebenen Fall findet man für diese Zahl in reinem Neon etwa 370 (dabei sind die anregenden Stöße außer Betracht gelassen). Uns interessiert hier die Zahl der Zusammenstöße, wobei die Geschwindigkeit des Elektrons genügt, um z. B. ein Quecksilberatom ($V_i = 10,4$ Volt) zu ionisieren. Diese Zahl ist hier etwa 240. Um die Zahl der Quecksilberionisierungen zu berechnen, muß man das Verhältnis der absorbierenden Querschnitte der Quecksilber- und der Neonatome in Betracht ziehen und weiter die Ionisierungswahrscheinlichkeit für den Fall, daß ein Elektron mit der hier in Betracht kommenden Geschwindigkeit mit einem Quecksilberatom zusammenstößt. Kommen nun auf ein Neonatom δ Quecksilberatome, so findet man für das Verhältnis der Quecksilber- und der Neonionisierungen $150\,\delta$. Dabei sind die anregenden Stöße ganz außer Betracht gelassen; diese Zahl ist deshalb noch mit einem Faktor zu multiplizieren, der nach Schätzung höchstens 2 bis 3 ist. Man kommt dann auf $500\,\delta$ und also für eine Beimischung von 0,0001 % Hg auf ein Verhältnis der Ionisierungen von 0,0005. Aus Fig. 6 geht hervor, daß dabei die Zündspannung um 80 Volt sinkt, und diese Erniedrigung ist gewiß viel zu groß, um mit einer so geringen Wahrscheinlichkeit der Ionisierung durch Elektronenstoß verträglich zu sein. Die Messungen mit Argon führen zu demselben Schluß: dabei entspricht eine Erniedrigung von 100 Volt einem Ionisierungsverhältnis von 0.002.

§ 6. **Einfluß der metastabilen Atome.** Auf Grund der Resultate des § 5 glauben wir die Möglichkeit ausschließen zu können, daß die Erniedrigung der Zündspannung durch direkte Ionisierung des Fremdgases durch Elektronenstöße verursacht wird. Bei Neon besteht aber noch eine andere Möglichkeit. Bei großen Werten von pd wird die Zündspannung größer, weil die Elektronen, statt die Atome zu ionisieren, immer mehr Atome anregen. In reinem Neon tragen die anregenden

* Vgl. F. M. Penning, ZS. f. Phys. 40, 4, 1926.

Elektronen nicht zu der Bildung von neuen positiven Ionen bei; durch diesen Verlust von Energie nimmt die Zündspannung zu. Die angeregten Neonatome sind aber wohl fähig, ihre Energie an Beimischungen zu übertragen. Ein bekanntes Beispiel hierfür bildet die sensibilisierte Fluoreszenz. Ist die Energie der angeregten Atome groß genug, so werden diese die beigemischten Gase nicht nur anregen, sondern auch ionisieren können. Das würde an sich den großen Einfluß kleiner Beimischungen noch nicht erklären können, aber es ist bei Neon ein Teil dieser angeregten Atome metastabil oder geht durch Ausstrahlung in einen metastabilen Zustand über. Diese metastabilen Neonatome werden während ihrer langen Lebensdauer eine große Zahl von Zusammenstößen erleiden, und wenn einer dieser Stöße mit einem fremden Atom stattfindet, wird es eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Ionisierung des letzteren geben.

Wir müssen uns also vorstellen, daß ein Elektron seine kinetische Energie als Energie eines metastabilen Zustandes auf ein Neonatom überträgt, und dadurch wird die Wahrscheinlichkeit der Ionisierung von geringen Beimischungen sehr viel größer.

Zur Beantwortung der Frage, ob nun auf diese Weise plausible Werte für die Prozentzahl der Beimischung gefunden werden, welche eine gewisse Erniedrigung der Zündspannung herbeiführt, gehen wir von einer Untersuchung von Dorgelo und Washington* aus. Diese zeigte, daß die metastabilen Neonatome zum Teil an der Röhrenwand, zum Teil durch Zusammenstöße mit normalen Atomen zugrunde gehen. Wenn der Gasdruck (wie in unserem Falle) hoch genug ist, kann der erste Umstand außer Betracht bleiben. In der genannten Untersuchung wurde bestimmt, wie die Zahl der metastabilen Atome nach dem Ausschalten der Entladung mit der Zeit abnimmt; es zeigte sich**, daß die Zahl der metastabilen Atome in der Zeit t nach dem Ausschalten, bei Zimmertemperatur und bei einem Drucke von 7,1 mm ungefähr durch die Gleichung

$$N = N_0 \, e^{-485 t} \tag{1}$$

(N_0 = die Anzahl für $t = 0$) wiedergegeben wurde. Wenn wir andererseits die Wahrscheinlichkeit der Vernichtung des metastabilen Zustandes beim Zusammenstoß mit einem Neonatom α nennen und Z die Zahl der Zusammenstöße pro Sekunde ist, so wird

$$-dN = \alpha Z N dt,$$

$$N = N_0 \, e^{-\alpha Z t}. \tag{2}$$

* H. B. Dorgelo und T. P. K. Washington, Versl. Amst. **35**, 1009, 1927.
** Man kann das ableiten aus Fig. 4, l. c.

Aus (1) und (2) ergibt sich

$$\alpha Z = 485.$$

Für ein normales Neonatom ist Z unter den genannten Umständen $= 4{,}0 \cdot 10^7$; der Durchmesser eines angeregten Neonatoms ist unbekannt wird aber wahrscheinlich beträchtlich größer sein, für ein angeregtes Atom wird also $Z > 4{,}0 \cdot 10^7$ und damit

$$\alpha < 1{,}2 \cdot 10^{-5}.$$

Ohne weitere Rechnung ist nun einzusehen, daß eine Beimischung von 0,0001 % schon eine beträchtliche Wahrscheinlichkeit hat, von einem metastabilen Atom getroffen zu werden, namentlich bei Quecksilber, dessen Atomdurchmesser etwa 6 mal so groß ist, wie die des Neons. Eine Zündspannungserniedrigung von 80 Volt durch Beimischung von 0,0001 % Hg ist nach dieser Erklärung nicht unbegreiflich.

Wenn die hier gegebene Erklärung richtig ist, hat man es bei dieser Erscheinung mit folgender Reaktion zu tun:

Metastabiles Atom + fremdes Atom = normales Atom + fremdes Ion.

Eine notwendige Bedingung dafür ist offenbar:

$$V_{\text{met.}} > V_i' \tag{3}$$

($V_{\text{met.}}$ = Energie des metastabilen Zustandes des Gases; V_i' = Ionisierungsspannung des Fremdgases).

§ 7. **Messungen bei höheren Werten von pd.** Ehe wir zur Prüfung der Bedingung (3) übergehen, erwähnen wir noch ein anderes Experiment mit Neon bei höherem Druck (Fig. 7).

Bei diesen Messungen wurde das Gas nicht durch eine Glimmentladung gereinigt, sondern durch lang fortgesetztes Strömen über Kohle in flüssiger Luft und glühendes CuO. In die Entladungsröhre wurde zuerst reines Neon eingelassen, die Zündspannung ist in Fig. 7 durch ein Quadrat angegeben. Darauf wurde dies Neon fortgepumpt, eine kleine Menge

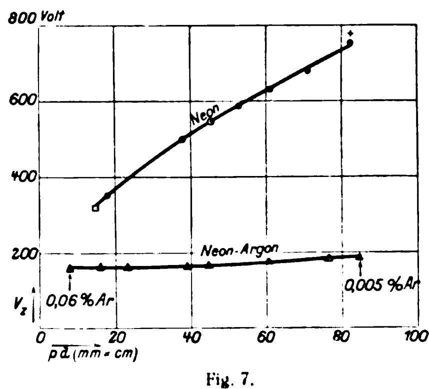


Fig. 7.

Argon (0,006 mm) eingelassen und außerdem 10,1 mm reines Neon. Nun war die Zündspannung für $pd = 7{,}6$ (mm . cm, reduziert auf 0° C) 159 Volt. Anschließend wurde immer mehr reines Neon zugelassen

und für jeden neuen Wert von pd die Zündspannung gemessen (Dreiecke in Fig. 7). Der Enddruck war 112 mm (wovon 0,005% Ar); die Zündspannung betrug dabei 185 Volt. Später wurde das Experiment in derselben Röhre wiederholt, nun aber ohne Argonbeimischung (Kreise in Fig. 7). Aus der Figur geht hervor, daß die Erniedrigung von V_z durch 0,005% Ar etwa 600 Volt beträgt. Wir dürfen noch erwähnen, daß beim Abschmelzen der Röhre mit reinem Neon die Zündspannung von 750 auf 230 Volt sank. Nach einer Glimmentladung von vielleicht einer Minute Dauer war V_z wieder 310 Volt und durch eine länger fortgesetzte Entladung (einige Tage) stieg V_z wieder bis 770 Volt an (Kreuz in Fig. 7), ungefähr auf denselben Wert wie vor dem Abschmelzen.

Daß der Einfluß geringer Beimischungen besonders bei hohen Werten von pd so stark ist, entspricht ganz der gegebenen Erklärung. Die Zündspannung wird ja in reinem Neon bei größeren Werten von pd so hoch, weil immer mehr Elektronen anregen, statt zu ionisieren. Bei geringen Beimischungen kann aber der metastabile Teil dieser angeregten Atome ionisieren und deshalb werden die metastabilen Atome nahezu denselben Effekt haben wie die Ionen. Dem ist es zuzuschreiben, daß die untere Kurve für V_z in Fig. 7 nahezu horizontal verläuft.

§ 8. Weitere Experimente mit Neon. Für Neon mit Ar und Hg als Beimischung ist die Bedingung (3) erfüllt. Weiter wurden noch Messungen mit Beimischung von Kr, H_2 und N_2 angestellt. Zuerst wurde das Neon wieder durch eine Glimmentladung gereinigt, sodann wurde das andere Gas auf die in § 4 beschriebene Weise aus einer kleinen Seitenröhre eingelassen. Diese Seitenröhrchen waren, bevor sie gefüllt wurden, im Vakuum bis zur Erweichung des Glases vorgewärmt, damit die beim Abschmelzen frei werdende Gasmenge auf ein Minimum reduziert blieb. Zur Kontrolle wurde auch mehrmals eine Vakuumkapillare angebracht; das Öffnen der Kapillare gab keine oder nur sehr geringe Erniedrigung von V_z. Zuweilen waren mehrere Seitenröhren mit verschiedenen Gasen angeschmolzen; wenn der Einfluß des ersten Gases kontrolliert war, konnte dies durch eine Glimmentladung in kurzer Zeit entfernt werden; die Zündspannung bekam dann wieder den richtigen Wert für reines Neon. Die Resultate sind (auf 10 Volt abgerundet) in Tabelle 1 wiedergegeben*. Dabei ist V_z die Zündspannung des reines Gases, V_z' die Zündspannung nach Beimischung des Fremdgases, V_i' die Ionisierungsspannung des Fremdgases.

* Die Werte für pd sind nur annähernd bekannt.



Tabelle 1. Neon. $V_{met.} = 16,5$ und $16,6$ Volt.

Beimischung	V_i' Volt	$p\,d$ mm.cm	V_z Volt	V_z' Volt	Figur
Hg	10,4	22			4, 6
Ar	15,4	10—80			5, 6, 7
0,02 % Kr	13,3	20	350	170	
0,01 „ H_2	16,1	18	350	260	
0,05 „ H_2	16,1	18	340	210	
0,01 „ N_2	16—17	18	350	200	
0,05 „ N_2	16—17	18	340	160	

Die Resultate sind in Übereinstimmung mit der Bedingung (3). Die Ionisierungsspannung von Stickstoff ist nicht genau bekannt; Franck und Jordan* geben auf Grund der vorhandenen Messungen nur an, daß der Wert zwischen 16 und 17 Volt** liegt. Das Resultat der Tabelle 1 spricht für die Auffassung, daß V_i für $N_2 < 16,6$ Volt ist.

§ 9. Experimente mit Argon. Um noch klarer zu zeigen, daß die Atome der Beimischung von metastabilen Atomen und nicht von Elektronen ionisiert worden, war eine Beimischung erwünscht, deren Ionisierungsspannung unter der Ionisierungsspannung des Hauptgases, aber über der Anregungsspannung der metastabilen Zustände lag. Diese Beimischung würde dann, wenigstens in solchen geringen Mengen, die Zündspannung nicht erniedrigen. Beim Neon als Hauptgas ist es nicht einfach, solche Beimischungen, für welche V_i genügend genau bekannt ist, zu finden. Beim Argon dagegen ($V_i = 15,4$ Volt; $V_{met.} = 11,5$ Volt) genügt Krypton ($V_i' = 13,3$ Volt) der genannten Bedingung. Und nun zeigte sich tatsächlich, daß Kr die Zündspannung des Argons nicht erniedrigte (Tabelle 2), während es beim Neon in dieser Hinsicht sehr wirksam war (Tabelle 1). Im allgemeinen zeigte Argon sich viel weniger empfindlich gegen Verunreinigungen, wie man auf Grund der niedrigeren Anregungsspannung auch erwarten würde. Das Abschmelzen der Röhre z. B. erniedrigte V_z nicht (V_i' ist bei H_2O 13 Volt***), Hinzufügung einer geringen Menge Wasserstoff ($V_i' = 16,1$) ebensowenig. Einige Substanzen wurden genauer untersucht. Quecksilber gab wieder sehr be-

* J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, Berlin 1926, S. 269.

** Spätere Experimente von K. E. Dorsch und H. Kallmann (ZS. f. Phys. **44**, 565, 1927) wiesen darauf hin, daß V_i für N_2 noch niedriger war als für H_2; diese Autoren schließen auf einen Wert zwischen 16,0 und 16,5 Volt.

*** Alle hier genannten Werte von V_i sind, wenn nichts anderes vermerkt wird, dem zitierten Buche von Franck und Jordan entnommen.

trächtliche Erniedrigungen; diese wurden auf ähnliche Weise gemessen, wie es für Neon beschrieben ist. Die Resultate sind in Fig. 8 dargestellt: die punktierte Gerade gibt den Wert von V_z an, bevor das Quecksilber aus einer Seitenröhre eingelassen wurde. Als eine weitere Bestätigung

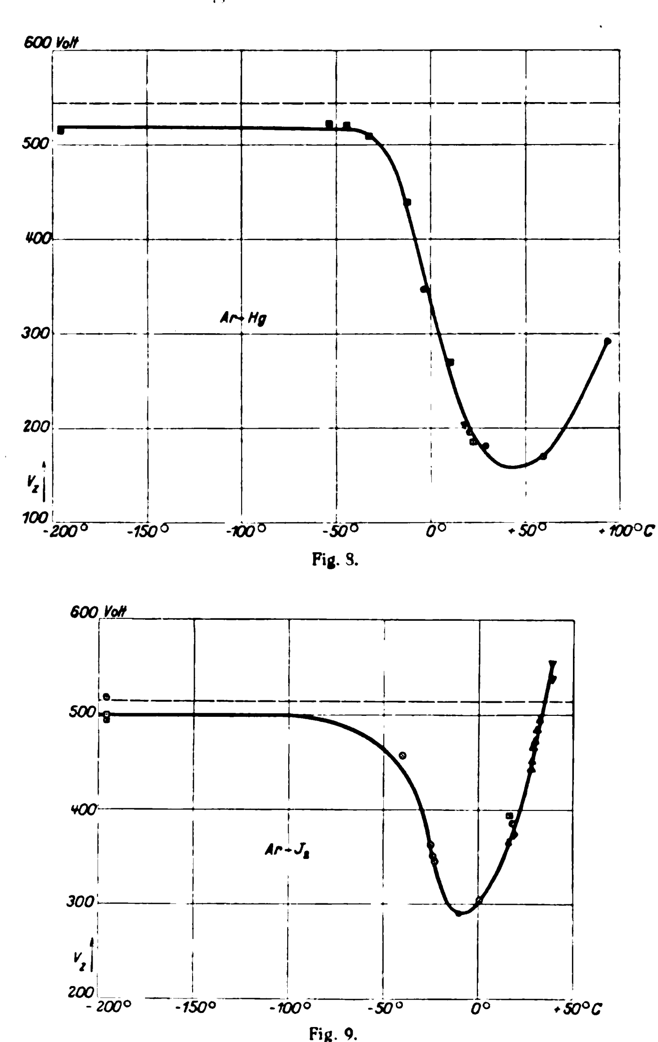


Fig. 8.

Fig. 9.

der Erklärung in § 6 können Messungen mit Jod als Beimischung genannt werden. Eben dies ausgesprochen elektronegative Gas gab eine Erniedrigung der Zündspannung, weil seine Ionisierungsspannung unter 11,5 Volt liegt (Fig. 9). Der Druck des Jods wurde wieder mit der Temperatur

der Röhre reguliert (Sättigungsdruck des Jods bei -10^0 C 0,01 mm; p des Argons 15 mm, im Minimum der Zündspannung also eine Beimischung von 0,07 %); die punktierte Linie in Fig. 9 hat dieselbe Bedeutung wie die in Fig. 8*.

Die Messungen wurden noch auf verschiedene andere Beimischungen ausgedehnt; die Resultate sind in Tabelle 2 mitgeteilt. Im allgemeinen stimmen die Werte mit der Bedingung (3). Die von Hertz gefundene Ionisierungsspannung des Xenons (11,5 Volt) würde noch ein wenig unterhalb der Anregungsspannung des metastabilen s_3-Niveaus von Argon (11,67 Volt) liegen; diese Differenz ist aber ungefähr die Genauigkeitsgrenze, mit welcher V_i ermittelt ist. Spätere Messungen von Dorgelo und Abbink** mit dem Vakuumspektrographen geben außerdem einen etwas höheren Wert, nämlich 12,0 Volt.

Tabelle 2. Argon. $V_{\text{met.}}$ = 11,5 und 11,7 Volt.

Beimischung	V_i' Volt	pd mm.cm	V_z Volt	V_z' Volt	Figur
Hg	10,4	14			8
J	10	15			9
0,03 % Kr	13,3	14	500	500	
0,03 „ Xe	11,5	15	520	530	
0,05 „ CO	15	14	460	470	
0,05 „ CO_2	14	14	480	500	
0,05 „ NO	9	14	470	480	

NO bildet die einzige Ausnahme, die wir an einer Substanz beobachteten, für welche $V_i' < V_{\text{met.}}$ und welche doch die Zündspannung nicht erniedrigte. Die Theorie des § 6 sagt aber allein aus: Wenn die Zündspannung erniedrigt wird, soll $V_i' < V_{\text{met.}}$ sein; umgekehrt widerstreitet es jedoch nicht der Theorie, wenn eine Substanz, für welche $V_i' < V_{\text{met.}}$ ist, keine Erniedrigung gibt. Das Termschema des NO*** macht die Ausnahmestellung dieses Gases tatsächlich plausibel. Das neutrale Stickoxydmolekül weist nämlich eine Reihe von Zuständen auf von einer Reihe $> V_i'$ (9 Volt), und es ist möglich, daß ein metastabiles Argonatom (11,5 Volt) beim Zusammenstoß mit einem Stickoxydmolekül dieses letztere in einen angeregten Zustand versetzt mit einer Energie, welche der vorhandenen 11,5 Volt näher kommt als die Ionisierungsenergie von 9 Volt.

---

* Bei den Messungen mit Jodbeimischung wurden beträchtliche Verzögerungen des Zündens beobachtet.

** Nach mündlichen Mitteilungen.

*** Siehe: R. T. Birge, Bull. Nat. Res. Counc. **11**, 244, 1926 oder R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

§ 10. Versuche mit Helium. Mit Helium ($V_{\text{met.}} = 19{,}8$ und 20,5 Volt, $V_i = 24{,}5$ Volt) wurden nur einige vorläufige Messungen angestellt. Das benutzte Gas war nicht absolut neonfrei; bei dem angewandten Druck von 40 mm waren im Spektrum des Glimmlichtes und namentlich der Glimmlichtaureole immer die Neonlinien deutlich zu sehen: trotzdem erreichte V_z für $pd = 38$ einen hohen Endwert von 450 Volt. Das stimmt auch mit der Theorie: beim Neon ist $V_i' = 21{,}5$ Volt, also zu hoch, um Ionisierung durch metastabile Heliumatome zu ermöglichen. Beimischung von Wasserstoff und Argon dagegen (in Mengen von 0,01%) erniedrigte unmittelbar V_z mit etwa 200 Volt. Auch die Beobachtungen mit Helium sind also in völliger Übereinstimmung mit der Theorie.

Zum Schluß möchte ich Herrn J. Moubis danken für seine Hilfe sowohl bei der Herstellung und Behandlung der Röhren als bei den Messungen selbst.

Eindhoven (Holland), Natuurkundig Laboratorium d. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, 9. November 1927.

Über nicht kombinierende Teilsysteme in den Bandenspektren.

Von **E. Hulthén** in Kopenhagen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. November 1927.)

Es wird gezeigt, daß die Bandenspektra zweiatomiger Moleküle immer zwei Teilsysteme enthalten, zwischen denen nur sehr schwache Interkombinationen vorkommen. Die beiden Teilsysteme lassen sich im Anschluß an Verhältnisse bei den Molekülen gleicher Kerne als symmetrische und antisymmetrische Systeme bezeichnen.

§ 1. Wenn man den Versuch machen wollte, die Rotationsterme der Bandenspektren durch schrittweise Summation der Termdifferenzen $\Delta F(m)$ empirisch zu berechnen, würde man auf eine eigenartige Schwierigkeit stoßen, welche am besten durch eine Reihe von Beispielen beleuchtet werden kann.

Wir betrachten zuerst den einfachen Fall einer Bande mit nur *P*- und *R*-Zweigen, welche dazu außerdem keine Feinstruktur haben. Solche Banden sind aus den Spektren einer großen Zahl zweiatomiger Moleküle, wie z. B. denjenigen der Hydride von Cu, Ag, Au oder unter den ultraroten Schwingungs- und Rotationsbanden von HCl, sehr gut bekannt. Nach der Systematik von Mulliken gehören diese Banden den Elektronenübergängen $^1S \rightarrow {}^1S$ an. Die Rotationszustände der Elektronenterme sind in Fig. 1 als vertikale Punktreihen (1, 2, 3...) aufgetragen, so daß die emittierten Frequenzen durch die die Punkte verbindenden Pfeile dargestellt werden. Wie ersichtlich, bilden die mit ● und ○ bezeichneten Zustände zwei Punktsysteme, die nicht miteinander kombinieren und daher ganz willkürlich gegeneinander verschoben werden können. Daß sämtliche Punktelemente einer Reihe gewöhnlich durch eine einzige Deslandressche *m*-Progression ($Bm^2 + \cdots$) dargestellt werden, heißt insoweit, ein hypothetisches Moment einführen. Dies sei erwähnt, da es offenbar nicht vorher beachtet worden ist.

Diese Betrachtungsweise läßt sich nicht ohne Schwierigkeiten auf den Fall der ultraroten Rotationsbanden (HCl, H_2O), wo das Molekül ja sämtliche Punkte einer Reihe kaskadenartig ($m \rightarrow m - 1$) durchlaufen kann, anwenden. Wir beschränken uns daher im folgenden auf den Fall der Übergänge zwischen verschiedenen Elektronzuständen im Molekül.

Nun möchte wohl aber bei den Banden, in denen alle drei Serienzweige *P*, *Q*, *R* vorhanden sind, die Situation eine andere sein und wohl der *Q*-Zweig als eine Interkombination zwischen den beiden ●, ○-Systemen

auftreten. Dies ist aber nicht der Fall. Solche Banden erscheinen nach der obenerwähnten Systematik z. B. bei den Elektronenübergängen $^1P \rightarrow {}^1S$, und wie die eingehenden Untersuchungen von Mulliken* gezeigt haben, tritt der ^1P-Term immer als ein feines Rotationsdublett auf. Die Q-Linien entstehen als „Überkreuzkombinationen" in der in Fig. 2 angegebenen Weise. Wir erhalten also wieder zwei nichtkombinierende Teilsysteme, welche in dem ^1P-Term eine Alternation ●○ und ○● aufweisen. Die Dublettaufspaltung des ^1P-Terms äußert sich als ein „Kombinationsdefekt" des einfachen Termschemas. Sie ist meistens sehr ausgeprägt (z. B. bei AlH), in den CO-Banden von Ångström aber sehr klein.

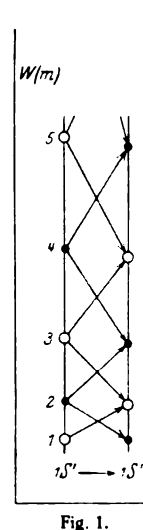


Fig. 1.

Wir betrachten jetzt die Bandentypen der Dublettsysteme $^2S \rightarrow {}^2S$, $^2P \rightarrow {}^2S$, $^2P \rightarrow {}^2P$ usw. Die Terme sind aus feinen Rotationsdubletts aufgebaut, deren Aufspaltungen etwa linear mit m wachsen. In Fig. 3 ist das Schema der $^2S \rightarrow {}^2S$-Banden gegeben. Wir bemerken, daß die P- und R-Zweige (Q-Zweige kommen hier nicht vor) keine Überkreuzkombination zeigen, was in Hunds Molekülmodellen** nur solchen Übergängen entspricht, bei denen die Elektronenrotation unverändert bleibt ($\Delta s = 0$).

Viel komplizierter ist das Strukturbild der $^2P \rightarrow {}^2S$-Banden, wie aus Fig. 4 hervorgeht, wo die ^2S-Rotationsdubletts zwischen denjenigen der

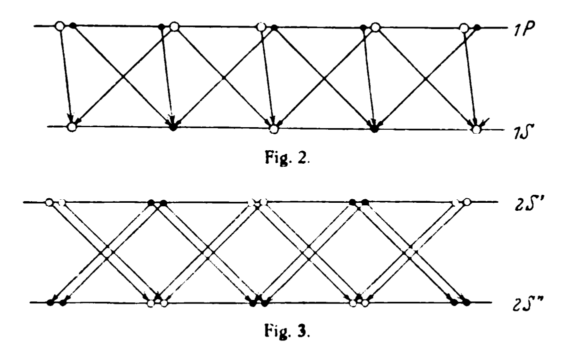


Fig. 2.

Fig. 3.

beiden ^2P-Terme angebracht sind. Die ausgezogenen Linien entsprechen solchen Kombinationen, welche bei den Molekülen kleiner Wechselwirkung ls hervortreten. Bei großer Wechselwirkung ls (großen Term-

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. 28, 1202, 1926.
** F. Hund, ZS. f. Phys. 36, 657, 1926.

aufspaltungen $^2P_{3/2}$—$^2P_{1/2}$ äquivalent) treten auch die den gestrichelten Linien entsprechenden Kombinationen auf*. Diese Strukturentwicklung der Banden läßt sich sehr deutlich in den Spektren der Hydridreihe von Mg, Ca, Zn, Cd, Hg verfolgen. Auch hier finden wir zwei Teilsysteme ● und ○, welche in komplizierter Weise ineinandergreifen, aber niemals miteinander kombinieren. Wir bemerken ebenso ein alternierendes

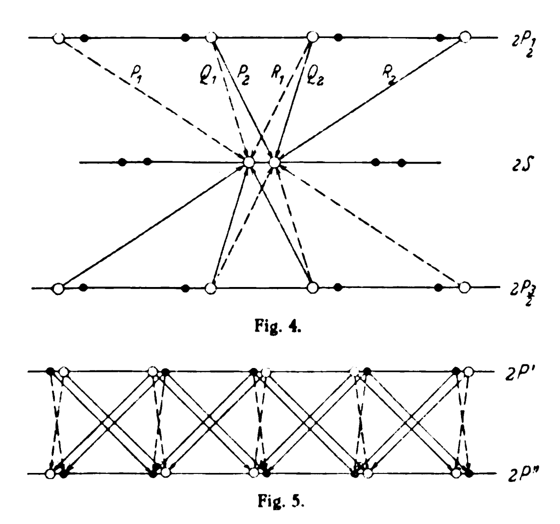


Fig. 4.

Fig. 5.

Wechseln von ●○ und ○● in der Feinstruktur der ^2P-Terme, analog denjenigen, welche wir in den ^1P-Termen gefunden haben. Endlich ist in Fig. 5 das Schema der $^2P \rightarrow {}^2P$-Übergänge dargestellt, wie es sich aus der Struktur der NO-Banden ergibt**. Die hier überaus schwachen Q-Zweige sind gestrichelt gezeichnet.

Die hiermit erwähnten Banden sind nur einige Beispiele aus den zahlreichen Bandentypen zweiatomiger Moleküle, die wir heute kennen. Ohne Ausnahme begegnet man dabei zwei nichtkombinierenden Teilsystemen, welche dasselbe statistische Gewicht haben, insofern keine Bandenserien mit wechselndem Intensitätsverlauf vorkommen.

Unsere Betrachtungen fußen direkt auf Beobachtungen über die Grundzüge der Bandenspektra. Es entsteht nun die Frage, ob jedoch nicht Interkombinationen ● → ○ auftreten, die aber zu schwach sind, um durchgehend beobachtet zu werden. So finden wir in einigen Fällen (CH, OH, MgH) sehr schwache Satelliten, welche erst bei starker Über-

* E. Hulthén, ZS. f. Phys. **45**, 337, 1927.

** H. Barton, F. Jenkins, R. Mulliken, Phys. Rev. **30**, 150, 1927.

exponierung der Banden hervortreten. Tatsächlich bildet die von Watson* konstatierte Relation zwischen den Satelliten und den Hauptlinien in OH λ 3064 ein Beispiel solcher Interkombinationen.

§ 2. Es ist schon längere Zeit bekannt, daß die Bandenspektren symmetrischer Moleküle, wie H_2, He_2, N_2, C_2, O_2, Serien mit eigenartigen Intensitätswechseln aufweisen**. Um die Struktur der Banden von He_2, C_2, O_2 quantentheoretisch zu deuten, erwies es sich sogar notwendig, anzunehmen, daß jede zweite Linie ganz wegfällt. Als ein wesentliches Resultat aus den Strukturuntersuchungen solcher Bandenspektren betrachten wir die Tatsache, daß die starken und schwachen Linien keine gemeinsamen Terme haben. So lassen sich z. B. die negativen Stickstoffbanden (N_2^+) nach unserem Schema in Fig. 3 darstellen, wenn wir das Gewichtsverhältnis der beiden Teilsysteme gleich etwa 1 : 3 setzen. Eine korrespondenzmäßige Deutung dieser Erscheinungen gibt Slater***, indem er vorschlägt, die halbe Umlaufszeit, in der die Kerne ihren Platz wechseln, als Rotationsperiode des symmetrischen Moleküls zu wählen. Hierdurch würde jede zweite Linie einer Serie, die nach der Periode eines ganzen Umlaufs berechnet wäre, herausfallen.

Von der neuen Quantenmechanik aus behandelt Heisenberg**** das Problem als Resonanzerscheinung gleicher Partikeln — hier die beiden Atomkerne. Im Anschluß hieran werden die Moleküle gleicher Kerne auf zwei voneinander streng abgetrennte Systeme, das symmetrische und das antisymmetrische, verteilt. In den Fällen, wo man sich die Kerne als sphärisch symmetrisch denken kann (He, C, O), sollte nur das eine System vorkommen (Fig. 6a). Dort, wo der Kern ein resultierendes Impulsmoment hat, treten aber beide Systeme hervor (Fig. 6b). Die ausfallenden Linien im He_2- und O_2-Spektrum, wie das Auftreten von starken und schwachen Systemen bei H_2 und N_2 werden hiernach verständlich.

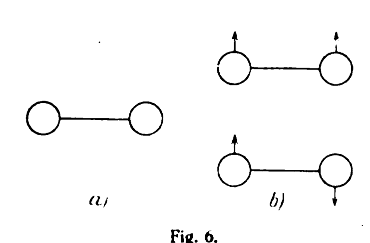


Fig. 6.

Von diesem Gesichtspunkt aus hat Hund† die Spektren der Moleküle gleicher Kerne eingehend studiert. Er kommt dabei zu einigen für uns

* W. W. Watson, Nature 117, 157, 1926.
** R. Mecke, ZS. f. Phys. 31, 709, 1925.
*** J. C. Slater, Nature 117, 555, 1926.
**** W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 41, 239, 1927.
† F. Hund, ZS. f. Phys. 42, 93, 1927.

in diesem Zusammenhang sehr interessanten Resultaten, betreffend die Verteilung der symmetrischen und antisymmetrischen Rotationszustände auf die verschiedenen Elektronenterme. Seine Resultate hierüber fallen nämlich in allen Punkten mit denjenigen zusammen, zu denen wir in § 1, betreffs der beiden nichtkombinierenden Teilsysteme ● und ○, kamen. Es ist daher dem Verfasser in hohem Grade wahrscheinlich, daß die oben erwähnte Einteilung in symmetrische und antisymmetrische Systeme alle zweiatomigen Moleküle umfaßt.

Die in § 1 behandelten Fälle geben uns nur Aufschluß über die Verteilung der symmetrischen und antisymmetrischen Zustände auf einem Elektronenterm. Die relative Bedeutung der ● und ○ können wir nicht hieraus ablesen, solange wir nicht wissen, ob die Kombinationsregeln ● → ● und ○ → ○ oder ● → ○ lauten. Von großem Interesse wäre daher einen Fall zu finden, wo alle drei Übergänge zwischen drei Elektronentermen realisiert sind. Das CO^+-Spektrum wäre hierzu vielleicht das geeignetste. Hier kennt man eingehend die Feinstruktur eines Bandensystems $^2S_a - {}^2S_b$ (die Gruppe von Deslandres), ebenso wie die eines Bandensystems $^2S_a - {}^2P$ (Kometspektrum). Die Kombinationsgruppe von Baldet-Johnson ist bekannt (Kantenmessungen), ihre Feinstruktur ist aber leider noch nicht analysiert worden. Es gilt hier zu konstatieren, inwieweit es möglich ist von einem bestimmten Zustand, z. B. $^2S_a\,(m)$ über $^2S_b \rightarrow {}^2P$ nach demselben $^2S_a\,(m)$ zurückzukommen. Nach Hunds Theorie der Moleküle mit gleichem Kerne wäre ein solcher Kreisprozeß unmöglich (l. c. S. 110). Leider kennen wir auch wenig von den Bandenspektren der mehratomigen Moleküle, so daß hier keine Aussagen über nichtkombinierende Teilsysteme gemacht werden können. Das Gebiet der ultraroten Schwingungsbanden scheint uns hier viel Interessantes zu versprechen.

Den Herren Prof. N. Bohr, Dr. R. de L. Kronig und Dr. O. Klein schulde ich herzlichsten Dank für ihr förderndes Interesse und große Bereitwilligkeit während der Arbeit.

Ebenso schulde ich Dank der Rask-Ørsted-Stiftung sowie der Nobel-Stiftung für ihre ökonomische Unterstützung, die meine Arbeit ermöglicht hat.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik, Nov. 1927.

Freie Raumladungen in Elektrolyten.

Von **Alfred Coehn** und **Robert Schnurmann.**

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1927.)

Es werden Bedingungen aufgefunden, unter denen in Elektrolyten — abweichend vom Hittorfschen Schema der Ionenwanderung — an einer Elektrode Anhäufung der einen Ionenart stattfindet.

1. Es ist bekannt, daß beim Stromdurchgang durch Gase an den Elektroden Anhäufungen von Trägern eines Vorzeichens, d. h. freie Raumladungen auftreten.

Im Gegensatz dazu hat die Theorie der Elektrolyse auf der von Hittorf gegebenen Grundlage zu der Erkenntnis geführt, daß hier an den Elektroden infolge des Stromdurchganges nur Konzentrationsänderungen des gesamten neutralen Elektrolyten, nicht aber Anhäufungen der einen Ionenart, also nicht freie Raumladungen sich ausbilden. Der Grund für den Unterschied liegt darin, daß die Zahl der in der Raumeinheit vorhandenen Elektrizitätsträger beider Vorzeichen bei Elektrolyten im allgemeinen von weit höherer Größenordnung ist als bei den verdünnten Gasen. Will man den Versuch machen, in Flüssigkeiten ein Analogon für die freien Raumladungen in Gasen zu finden, so wird dafür um so eher Aussicht auf Erfolg bestehen, je ähnlicher dem Gaszustand die zu untersuchenden Lösungen gewählt werden, d. h. je geringer die Konzentration des Elektrolyten ist.

Bei Untersuchungen über die elektrostatische Ladung von Gasblasen in Flüssigkeiten — die nach Lenard* auf die Doppelschicht an Flüssigkeitsoberflächen zurückzuführen ist — haben wir eine Gruppe von Erscheinungen beobachtet, deren Deutung wir in der Annahme sehen, daß auch in Elektrolyten freie Raumladungen, Anhäufungen der einen Ionenart sich ausbilden können.

Die elektrostatische Ladung von Gasblasen wird durch die Bewegung der Gasblasen bei der Elektrophorese oder durch den Sprudeleffekt nachgewiesen**. Sie äußert sich bei der Elektrolyse als Anziehung im Haften und Wachsen der Gasblasen zu erheblicher Größe, wenn die Blasen und die Elektrode entgegengesetztes Vorzeichen tragen, und als Abstoßung bei gleichem Vorzeichen beider***.

* P. Lenard, Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. 1914, Nr. 27, 28, 29; Ann. d. Phys. **47**, 463, 1915.

** A. Coehn und H. Mozer, Ann. d. Phys. **43**, 1048, 1914.

*** A. Coehn und H. Neumann, ZS f. Phys. **20**, 68, 1923.



Die Abstoßung treibt von einer „Punktelektrode“, an der das Potentialgefälle ausreichend groß wird, die Blasen als „Gasstrahl“ weit in die Lösung hinein (Fig. 1). Der Eintritt dieser Erscheinung ist von der Konzentration des Elektrolyten und der Spannung abhängig, und diese Abhängigkeit ist so gut quantitativ reproduzierbar, daß der Zusammenhang in einem Vorlesungsversuch demonstriert werden kann*. Die Untersuchung von Coehn und Neumann hat weiter gezeigt, daß die von der Konzentration der Lösung abhängende — wie wir sie nennen — „natürliche“ Ladung der Gasblasen bei Steigerung der Spannung aufhört, ihre Wirkung zu äußern. Die Gasblase wird in derselben Lösung bei zunehmender Spannung nicht mehr abgestoßen, sondern haftet. Erreicht aber die Spannung bei fortgesetzter Steigerung einen bestimmten höheren Wert, so zeigt sich die Existenz einer „zweiten Strahlspannung“. Diese hat nichts mehr zu tun mit der natürlichen Ladung der Gasblasen, sondern die dabei wirksame Ladung wird den Gasblasen von der Elektrode her aufgezwungen. Wir gelangen zu ihr sowohl in Säure wie in Alkali, ebenso an der Anode wie an der Kathode. Die zweite Strahlwirkung tritt immer dann ein, wenn durch die angelegte Spannung das starke Feld an der Punktelektrode die Eigenfeldstärke der Doppelschicht überschritten hat.

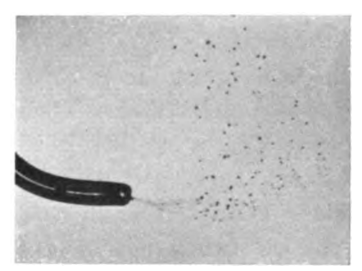


Fig. 1.

2. Bei Untersuchung der Strahlelektrode in immer verdünnteren Lösungen gelangt man an eine Grenze der Konzentration (bei Schwefelsäure an der Anode etwa 0,001 n), unterhalb deren die Erscheinung bei allen Spannungen ausbleibt. Die Gasblasen werden dann nicht mehr von der Elektrode abgestoßen, sondern zeigen vor dem Emporsteigen eine starke Wirbelbewegung. Es muß also zu den beiden bisher beobachteten Bewegungen der Gasblasen — nach aufwärts bei der gewöhnlichen Entwicklung und nach vorwärts bei der Strahlwirkung — eine bisher nicht beachtete Bewegungskomponente hinzugetreten sein. Um diese sich auswirken zu lassen, wird den entstehenden Gasblasen ein weiterer Freiheitsgrad gegeben. Bisher hatte man als Elektrode einen Platindraht in ein Glasröhrchen eingeschmolzen und das Glas vorn abgeschliffen (Fig. 2). Jetzt wird die Glasröhre zunächst ausgezogen, der Platindraht so ein-

* ZS. f. Elektrochem. **29**, 1, 1923.

geschmolzen, daß seine ganze Längsseite mit einer zur Spitze hin konisch zulaufenden Glashülle bedeckt ist und nur die Endfläche freigelegt, die unter sorgsamer Vermeidung von Sprüngen im Glas auf feinem Schmirgelpapier abgeschliffen wird (Fig. 3). Taucht man diese Elektrode in eine Lösung von 0,001 n-Schwefelsäure, so bekommt man, wenn sie Kathode ist, die früher beschriebene Gasstrahlwirkung. Macht man sie aber zur Anode, so sieht man die Gasblasen mit großer Geschwindigkeit nach rückwärts gehen (Fig. 4). Und diese „Rückstrahlung", die ebenso wie die nach vorn gehende Strahlwirkung unabhängig von der Stellung der Gegenelektrode ist, tritt in allen Fällen ein, in denen an der stumpfen Elektrode das Auftreten von Wirbeln beobachtet wurde.

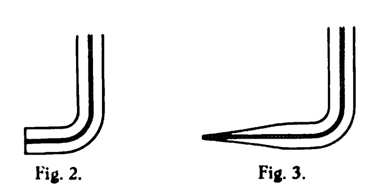


Fig. 2. Fig. 3.

Die Versuche zur Deutung der Rückstrahlung führten auf die beim Elektrizitätsdurchgang durch Gase bekannten Vorgänge. In der äußeren Erscheinung ist die gewöhnliche, nach vorn gerichtete Strahlelektrode eine Art „elektrischer Wind". Die elektrostatisch abgestoßenen Gasblasen können nur deshalb mehrere Zentimeter weit horizontal durch den Elektrolyten fliegen, weil sie ihre Bewegungsenergie auf die benachbarten Flüssigkeitsmoleküle übertragen. Diese Flüssigkeitsbewegung reißt ihrerseits die Blasen mit und verursacht so ihre große Flugbahn. Sie ist ebenso wie die bei der Spitzenentladung auftretende Luftströmung, der „elektrische Wind", eine sekundäre Erscheinung. Das Primäre ist beim elektrischen Wind der Ionenstrom, bei der Strahlelektrode die Abstoßung der Gasblasen. Der Primärvorgang für den Rückstrahl ist aber — wie im folgenden gezeigt werden soll — nicht in Bewegungen zu finden, die durch die elektrostatische Ladung der Gasblasen veranlaßt sind, sondern in der Elektrolyse selbst, insonderheit in der Ionenbeschleunigung, die bei den extremen Verdünnungen an der Punktelektrode vorhanden ist.



Fig. 4.

3. Zeleny* und Child** haben gezeigt, daß beim Übergang der Elektrizität zwischen zwei Metallplatten in einem ionisierten Gas der Potentialabfall zwischen den Platten nicht gleichförmig ist. Child gibt

* J. Zeleny, Phil. Mag. (5) **46**, 120, 1898.
** C. D. Child, Wied. Ann. **65**, 152, 1898.



eine für die Verteilung des Potentials zwischen zwei Elektroden charakteristische Kurve (Fig. 5) an, welche darlegt, daß der in der Mitte des Feldes gleichförmige Potentialabfall in der Nähe der Elektroden steiler wird, und zwar an der negativen Elektrode in stärkerem Maße. In der Nähe der positiven Platte besteht ein Überschuß an negativer Elektrizität, an der negativen Platte ein solcher an positiver. Dabei ist der Überschuß an der negativen Platte größer. Diese Asymmetrie ist auf die geringere Beweglichkeit der positiven gegenüber den negativen Ionen zurückzuführen. Durch eine zu den Elektroden parallele Ebene wandern in der Zeiteinheit mehr negative als positive Ionen. An der negativen Platte werden also, sobald man sich im Gebiet des Sättigungsstromes befindet, positive Ionen angereichert. Eine spezifische räumliche Ladung entsteht.

Der Versuch, diese Anschauung auf Lösungen zu übertragen, in denen der Rückstrahl auftritt, scheint daran scheitern zu müssen, daß in

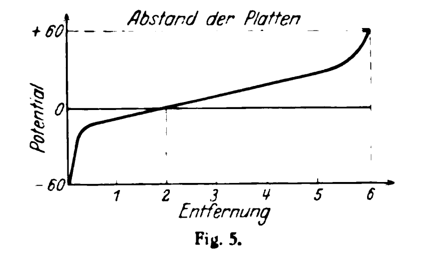


Fig. 5.

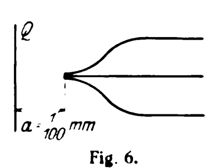


Fig. 6.

Elektrolyten eine Anreicherung der einen Ionenart nicht stattfindet. Das Hittorfsche Schema für die Ionenwanderung läßt nur Konzentrationsänderungen des neutralen Elektrolyten zu.

Anders aber liegen die Verhältnisse bei Verwendung der Punktelektrode. Nach den Messungen von Neumann ist fast der ganze Potentialabfall auf eine Strecke von 0,1 bis 0,01 mm an der Punktelektrode verteilt. In guter Übereinstimmung damit sind die Angaben von Crowther und Stephenson*, die für eine Elektrode mit 0,5 qcm Oberfläche eine Strecke von weniger als 0,02 mm gefunden haben. Kleine angelegte Spannungen erzeugen darum schon hohe Felder an der Punktelektrode. Sobald die Ionen in ein solches starkes Feld kommen, werden sie beschleunigt. Wenn z. B. in sehr verdünnter Schwefelsäure die Anionen bei ihrer Wanderung zu einer positiven Punktelektrode (Fig. 6) den Querschnitt Q des Elektrolyten erreichen, der 0,01 mm von der

* J. A. Crowther und R. J. Stephenson, Phil. Mag. 50, 1066, 1925.

Punktelektrode entfernt ist, so erfahren sie eine beträchtliche Beschleunigung auf die Elektrode zu. Die Kationen dagegen, die sich zwischen der Punktelektrode und Q befinden, werden von der Elektrode kräftig abgestoßen. Die Bewegung der Ionen im Stromgefälle ist bestimmt durch die elektrische Feldstärke und den Reibungskoeffizienten. Die Wirkung der Feldstärke ist für das Anion und das Kation eines Elektrolyten dieselbe. Die Ionen der einen Art wandern jedoch schneller als die der anderen, weil sie einen kleineren Reibungskoeffizienten haben. Aus einem beliebig herausgegriffenen Volumenelement dV des Elektrolyten wandern in derselben Zeit mehr schnellere als langsamere Ionen heraus. In dem Volumenelement würde dadurch ein Überschuß an langsameren Ionen entstehen. Bei der Elektrolyse treten aber unter normalen Bedingungen keine freien Raumladungen auf. Sobald die beiden entgegengesetzt geladenen Ionen auseinanderstreben, bildet sich ein Potential aus, das diesem Bestreben entgegenwirkt. Bei Verwendung der Punktelektrode werden jedoch die Ionen in dem Gebiet zwischen dieser Elektrode und dem Querschnitt Q einem genügend starken äußeren Feld unterworfen, gegen welches das der Ionentrennung entgegenwirkende Potential verschwindet. Daß an der Punktelektrode nur in äußerst verdünnten Lösungen freie Raumladungen entstehen, rührt daher, daß in konzentrierten Lösungen die Gesamtzahl der Ionen sehr groß ist. So groß, daß der in dem Volumenelement dV sich ausbildende Unterschied keine Rolle spielt. In hinreichend verdünnter Lösung wird aber die Gesamtzahl der Ionen in dV abzählbar. Und dann ist der Zustand der freien Raumladung erreicht. Das Auftreten dieser freien Ladungen hängt somit von der Anzahl der in der Flüssigkeit enthaltenen Ionen, von der Differenz der Ionenbeweglichkeiten und von der Größe der Änderung des Potentialabfalles innerhalb der Lösung ab.

Der Ionengehalt der Flüssigkeit muß demnach so klein sein, daß die Anzahl der angereicherten Ionen nicht verschwindet gegenüber der Gesamtzahl der in diesem Gebiet befindlichen Ionen. Erreicht das zur Punktelektrode wandernde Ion den Querschnitt Q, so erfährt es eine Beschleunigung. Diese Beschleunigung fällt um so mehr ins Gewicht, je größer die ursprüngliche Geschwindigkeit des von der Elektrode fortwandernden Ions im Verhältnis zu der des hinwandernden ist. Darum zeigt sich das Auftreten freier Raumladung beim Verdünnen der Lösung desto eher, je größer die Differenz der Geschwindigkeiten des Anions und Kations ist. Hat also das Anion geringere Beweglichkeit als das Kation, wie in Schwefelsäure, so erhält man in hinreichend verdünnter Lösung an

der Anode eine freie Raumladung, während in Kalilauge, wo das Kation die kleinere Beweglichkeit hat, in ionenarmer Lösung an der Kathode freie Raumladung entsteht. In Kalilauge- und Schwefelsäurelösungen, deren Konzentrationen unterhalb 0,0001 n liegen, bekommt man an der Punktelektrode eine Ionenanreicherung, gleichgültig, ob sie Anode oder Kathode ist. Ionenarmut und große Geschwindigkeit des sich von der Elektrode entfernenden Ions begünstigen die Entstehung der Raumladung. Das ursprünglich langsamere Ion, das in das hohe Potentialgefälle gerät, reißt dann Flüssigkeit und Gasblasen, die es auf seinem Wege trifft, mit sich. Die Bewegung der Gasblasen auf die Elektrode zu ist demnach eine sekundäre Erscheinung. Die Gasblasen sind hier nur die Indikatoren der Strömung im Elektrolyten.

Diese Betrachtungen erklären auch Beobachtungen von Warburg* „über elektrische Leitung und Konvektion in schwach leitenden verdünnten Lösungen". In Anilin, Xylolanilinmischungen und vielen anderen schlecht leitenden Lösungen beobachtete Warburg Strömungserscheinungen an den Elektroden. Er fand einen stärkeren „Abstrom", d. h. eine Bewegung der Flüssigkeit von der Elektrode fort, an der Elektrode, an der das spezifische Leitvermögen sich erhöht. An der Elektrode dagegen, an der das spezifische Leitvermögen erniedrigt wird, ist der Abstrom schwächer und kann sogar in einen Zustrom übergehen, in eine Bewegung der Flüssigkeit auf die Elektrode zu. Diese Strömungen führt Warburg auf die bei der Elektrolyse an den Elektroden entstehenden Konzentrationsänderungen zurück. In der homogenen Flüssigkeit entstehen an den Elektroden Stellen heterogener Beschaffenheit. Diese Inhomogenität bezieht sich auch auf die Verteilung der elektrischen Ladung. Er leitet nun ab, daß, wenn zwei Schichten von verschiedener Leitfähigkeit aneinandergrenzen, eine Flüssigkeitsbewegung nach Stellen kleinerer Leitfähigkeit stattfinden muß. Die Entstehung besser leitender Flüssigkeit an einer Elektrode bedingt den Abstrom. Zum Nachweis dieser Strömungserscheinungen stellte Warburg Schlierenversuche an. Außerdem wandte er das von Reitlinger** bei Strömungsbeobachtungen benutzte Rädchen an, das von der strömenden Flüssigkeit zur Drehung gebracht wird. Warburg selbst macht einen Einwand gegen seine Deutung durch die Bemerkung: „Es scheint, daß auch, wenn durch den Strom keine Heterogenität bezüglich des Leitvermögens herbeigeführt wird, doch ein von den Elektroden fortgerichteter Strom entsteht." Diese Strömungserscheinungen lassen sich

* E. Warburg, Wied. Ann. **54**, 396, 1895.

** E. Reitlinger, Wien. Ber. **35** [2a], 72, 1859.

ebenso wie der Rückstrahl durch die Entstehung freier Raumladungen erklären. Wir werden später noch eine einfachere Versuchsanordnung angeben, die die Strömungsrichtungen in schlecht leitenden Lösungen anzeigt.

4. Die zur Deutung der Rückstrahlung herangezogene Annahme, daß die Ionen unter bestimmten Bedingungen ihre kinetische Energie auf die sie umgebenden Flüssigkeitsmoleküle übertragen und so die Flüssigkeit teilweise oder auch als Ganzes in Bewegung setzen, ist durch eine Reihe bereits bekannter Tatsachen gestützt. Eine Zusammenstellung der älteren und neueren Literatur über den Gegenstand (Arbeiten von Davy, Ritchie, Roiti, Bagard, Florio, Chiavassa, Donnan, Moretto, Heilbrun, Berndt, Grimsehl) bringt die Dissertation von R. Schnurmann*. Hier seien nur Versuche von Frary** erwähnt, der die Erscheinung zu einer Methode der Schnellelektroanalyse ohne rotierende Elektroden ausgearbeitet hat. Eine ringförmige, mit einem Elektrolyten gefüllte Rinne wird auf einen Magnetpol gesetzt. Die beiden Innenwandungen der Rinne sind mit Metall belegt, so daß das elektrische Feld überall radial verläuft. Beim Einschalten des Stromes findet eine der Linke-Hand-Regel entsprechende Ablenkung des stromdurchflossenen Leiters, also der Ionen des Elektrolyten, statt. Und zwar werden die positiven und die negativen Ionen (entgegengesetztes Vorzeichen und entgegengesetzte Bewegungsrichtung) nach derselben Seite abgelenkt. Der ganze Elektrolyt rotiert in dieser Richtung.

Wir haben gesehen, daß die bisher nur in Gasen gefundene freie Raumladung auch in Elektrolyten, und zwar als Rückstrahlung in die Erscheinung tritt, wenn die Konzentration für eine bestimmte Spannung und Temperatur unterhalb einer für jeden Elektrolyten bestimmten Grenze bleibt. Wir nennen diese, bezogen auf 440 Volt und 20° C, die kritische Konzentration. Die kritische Konzentration wird von oben her, d. h. bei um so höherer Konzentration erreicht, je größer die Geschwindigkeit des von der Elektrode fortwandernden Ions im Vergleich zu der des hinwandernden Ions ist. Die Abhängigkeit der kritischen Konzentration von der Differenz der Ionenbeweglichkeiten tritt deutlich hervor, wenn wir z. B. dasselbe Anion in Verbindung mit verschiedenen Kationen untersuchen. Wir wählen KOH, NaOH, LiOH. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der drei Kationen sind:

$K^+ = 0{,}000\,67$ cm/sec, $Na^+ = 0{,}000\,46$ cm/sec, $Li^+ = 0{,}000\,36$ cm/sec.

* R. Schnurmann, Diss. Göttingen 1926.

** F. C. Frary, ZS. f. Elektrochem. **13**, 308, 1907; ZS. f. angew. Chem. **20**, 1897, 1907.



Nach unserer Voraussetzung erwarten wir, daß der Rückstrahl in Lithiumhydroxyd bei höherer Konzentration eintritt als in Natronlauge, in Natronlauge bei höherer Konzentration als in Kalilauge. Beobachtungen bei 20° C und 440 Volt ergaben, daß die Rückstrahlung mit zunehmender Verdünnung an der Kathode einsetzt in:

LiOH bei 0,015 n,
NaOH „ 0,010 n,
KOH „ 0,005 n.

Ein weiterer Beweis dafür, daß für den Eintritt des Rückstrahls der Differenz der Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionen eine ausschlaggebende Bedeutung zukommt, kann dadurch geführt werden, daß man bei demselben Elektrolyten diese Differenz ändert. Das ist möglich, da die Überführungszahlen der Ionen mit steigender Temperatur dem Wert 0,5 zustreben, d. h. Temperaturerhöhung bewirkt eine Abnahme des Unterschiedes der Beweglichkeit der beiden Ionen im Elektrolyten und damit unter sonst gleich gehaltenen Umständen bei einer bestimmten oberen Temperaturgrenze die Vernichtung der Vorbedingung für den Eintritt des Rückstrahls. Eine 0,005 n Schwefelsäurelösung, in der bei 20° C an der Anode Rückstrahl auftritt, wird auf 80° C erwärmt. An der Anode schlägt die Rückstrahlung in nach vorn gerichtete Strahlwirkung um. Erst nach Abkühlen auf 25° C erhält man an der Anode wieder Rückstrahlung.

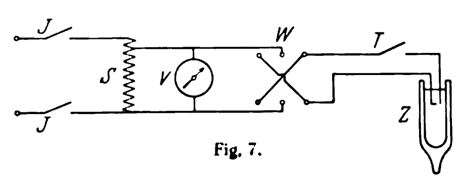


Fig. 7.

Diese Abhängigkeit des Rückstrahls von der Temperatur der Lösung wurde näher untersucht.

Versuchsanordnung (Fig. 7):

Über den Spannungsteiler *S* (1000 Ohm) werden 440 Volt kurzgeschlossen. Die abgegriffene Spannung wird mit dem Voltmeter *V* gemessen. *T* ist ein Taster, *W* eine Wippe, *J* sind zwei Schalter. Die Elektrolysierzelle *Z* wird in ein mit Wasser von bestimmter Temperatur gefülltes Dewargefäß eingesetzt. Die Temperatur wird mit einem Thermometer mit 1/10-Gradteilung gemessen. Die Lösungen wurden mit doppeltdestilliertem Wasser (bzw. Leitfähigkeitswasser von Kahlbaum) angesetzt.

Die Grenze, bei der in derselben Lösung Rückstrahlung in Strahlwirkung umschlägt, kann auf zwei Weisen erreicht werden. Entweder

dadurch, daß bei festgehaltener niederer Temperatur die Spannung erhöht wird, oder dadurch, daß bei festgehaltener Spannung die Temperatur erhöht wird. Um aber bei allen Versuchen dieser Reihe unterhalb der Funkenspannung zu bleiben, wurde die Spannung in keinem Falle über die vom städtischen Netz her zur Verfügung stehende von 440 Volt gesteigert.

Die stärkste Schwefelsäure, in der bis zu dieser Spannung bei 20° C an der Anode sich noch Rückstrahlung erhalten läßt, ist 0,005 n. Die Erscheinung ist hier bereits von 5 Volt ab deutlich zu bemerken. Wir beobachten also bei 20° C Rückstrahlung in dem ganzen Gebiet vom reinen Wasser bis zu 0,005 n H_2SO_4 für Spannungen von 5 bis 440 Volt. Die obere Grenze der Spannung erreichen wir nicht, sie liegt höher als 440 Volt. Verwenden wir aber bei derselben Temperatur eine stärkere Lösung, 0,0075 n H_2SO_4, so erscheint bei 440 Volt kein Rückstrahl mehr, sondern nach vorn gerichtete Strahlwirkung. Damit diese in Rückstrahl umschlägt, muß man mit der Spannung bis zu 100 Volt herabgehen. Es wird also in dieser Lösung bei 20° C Rückstrahlung von 5 bis 100 Volt beobachtet.

In der dazwischenliegenden Lösung von 0,006 n H_2SO_4 wurde Rückstrahlung von 5 bis 150 Volt erhalten. Läßt man aber die Temperatur dieser Lösung sinken, so erweitert sich der Spannungsbereich für den Rückstrahl zu höherer Spannung. Und zwar steigt die Höchstspannung, bei der noch Rückstrahl erhalten wird, von etwa 150 auf etwa 300 Volt, wenn die Temperatur nur um 1°, von 20° auf 19°, sinkt.

0,006 n Schwefelsäure. Anode:

Spannung Volt	Temperatur °C	Beobachtet
230	19,7	Strahl
230	19,6	Rückstrahl
250	19,5	„
260	19,5	Strahl
260	19,4	Rückstrahl
270	19,4	Strahl
270	19,3	Rückstrahl
280	19,2	Die Gasblasen
290	19,2	gehen nach allen
300	19,2	Richtungen
300	19,1	Rückstrahl

Sucht man für eine bestimmte Spannung die Grenztemperatur auf, bei deren Erhöhung Rückstrahl in Strahlwirkung umschlägt, so läßt sich das — ebenso wie das Entgegengesetzte — mit Sicherheit auf 0,1° C

genau bewerkstelligen. Diese auffallende, in sicherer Reproduzierbarkeit zu erhaltende Temperaturempfindlichkeit des Rückstrahls an der oberen Temperaturgrenze zeigt sich in der vorstehenden Tabelle.

Man erkennt, daß für dieselbe Spannung der Rückstrahl mit Erhöhung der Temperatur um 0,1° verschwindet, für dieselbe Anfangstemperatur aber mit Erhöhung der Spannung um 10 Volt. In 0,005 n Schwefelsäure wurde das Zusammenwirken von Spannung und Temperatur bei über ein größeres Gebiet ansteigender Spannung beobachtet. Mit 440 Volt erhält man von 10,5 bis 41° C Rückstrahl, oberhalb dieser Temperatur Strahlwirkung. Geht man aber dann mit der Spannung bis auf 300 Volt zurück, so erhält man noch bei 43,5° C Rückstrahl.

0,005 n Schwefelsäure. Anode:

Spannung Volt	Temperatur °C	Beobachtet
5—440	10,5	Rückstrahl
5—440	12,5	„
5—440	17,5	„
5—440	27,8	„
5—440	41,0	„
300—440	43,5	Strahl
5—300	43,5	Rückstrahl

Es seien noch Beobachtungen für andere Konzentrationen wiedergegeben, die das Zusammenwirken von Temperatur und Spannung auf den Übergang von Strahl in Rückstrahl und umgekehrt zeigen.

0,006 n Schwefelsäure. Anode:

Spannung Volt	Temperatur °C	Beobachtet
< 150	19,8	Rückstrahl
< 210	19,7	„
> 220	19,7	Strahl

0,0075 n Schwefelsäure. Anode:

Spannung Volt	Temperatur °C	Beobachtet
150	15,5	Rückstrahl
180	15,5	„
195	15,5	Die Blasen gehen teils nach vorn, teils nach hinten
200	15,5	Strahl
300	15,5	„
100	20,1	Rückstrahl
150	20,0	Strahl

Um auch bei höheren Konzentrationen noch Rückstrahlung zu erreichen, ist es, wie man nach dem Vorstehenden übersieht, erforderlich, die Temperatur ausreichend zu erniedrigen. In 0,01 n H_2SO_4 wurde Rückstrahlung erhalten bei Temperaturerniedrigung bis auf 14,3° C für eine Höchstspannung von 150 Volt:

0,01 n Schwefelsäure. Anode:

Spannung Volt	Temperatur °C	Beobachtet
100	14,3	Große, haftende Blasen, die schwach zurückgedrängt werden
150	14,3	Rückstrahl
160	14,3	Schwanken zwischen Rückstrahl und Strahl
170	14,3	Strahl
200	14,3	"
300	14,3	"

5. Das Zustandekommen freier Raumladung in einem Elektrolyten wurde darauf zurückgeführt, daß das zur Punktelektrode hin bewegte Ion in dem angrenzenden starken Felde, das sich auf etwa 0,01 mm von ihr in den Elektrolyten erstreckt, eine Beschleunigung erfährt. Das Schwefelsäureanion hat im Potentialgefälle 1 Volt/cm die Geschwindigkeit 0,00703 cm/sec. Nun ist hier nahezu der gesamte Potentialabfall bis zu der verwendeten höchsten Spannung von 440 Volt an der Punktelektrode auf die Strecke von 0,1 bzw. 0,01 mm (S. 357) zusammengedrängt. In diesem Felde von 44000 bzw. 440000 Volt/cm müßte das SO_4-Ion die Geschwindigkeit von 0,3 bzw. 3 m/sec erlangen. Es sollte der Versuch gemacht werden, die tatsächlich vorhandene Geschwindigkeit zu messen, um so die Berechtigung der für den Rückstrahl gegebenen Deutung zu prüfen.

Die Geschwindigkeit der Ionen tritt beim Rückstrahl als Geschwindigkeit der Gasblasen in die Erscheinung. Denn die Ionen reißen auf ihrem Wege die Flüssigkeit mit, und mit dieser bewegen sich die darin vorhandenen Gasblasen. Man kann also diese als Indikatoren für die gesuchte Bewegung benutzen, indem man ihre Geschwindigkeit photographisch registriert, ähnlich wie es z. B. Mache* und Wiesner** gemacht haben, um die Geschwindigkeit der Regentropfen zu messen aus der Länge der in bekannter Zeit auf der photographischen Platte entstandenen Striche.

* H. Mache, Meteorol. ZS. **21**, 378, 1924.
** B. Wiesner, Wien. Ber. **104** [2a], 1397, 1895.

Der Rückstrahl wurde dazu in natürlicher Größe photographiert, wobei die Küvette seitlich von vorn mit einer Bogenlampe beleuchtet und hinter der Küvette ein kleiner Hohlspiegel angebracht war (Fig. 8).

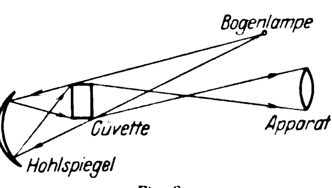


Fig. 8.

Die Strichlängen wurden auf der Platte an der Spitze der Elektrode mit einem Mikroskop mit 8facher Vergrößerung gemessen. Abzüge ausgemessener Platten seien hier wiedergegeben.

Platte I (ohne Abb.) 270 Volt. 0,005 n H_2SO_4. Belichtungszeit 0,01 sec; Blasendurchmesser 0,2 mm. Strichlänge oben 1,2 mm, unten 1,4 mm. Weg in 0,01 sec: oben 1,0 mm, unten 1,2 mm. Geschwindigkeit oben 10 cm/sec, unten 12 cm/sec.

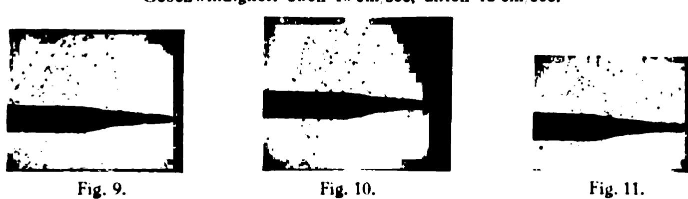


Fig. 9. Fig. 10. Fig. 11.

Fig 9. Platte II. 440 Volt. 0,005 n H_2SO_4. Belichtungszeit 0,004 sec; Blasendurchmesser 0,2 mm. Strichlänge oben 6,0 mm, unten 5,0 mm. Weg in 0,004 sec: oben 5,8 mm, unten 4,8 mm Geschwindigkeit oben 145 cm/sec, unten 120 cm/sec.

Fig. 10. Platte III. 440 Volt. 0,005 n H_2SO_4. Belichtungszeit 0,01 sec; Blasendurchmesser 0,2 mm. Strichlänge oben 12,3 mm, unten 9,3 mm. Weg in 0,01 sec: oben 12,1 mm, unten 9,1 mm. Geschwindigkeit oben 121 cm/sec, unten 91 cm/sec.

Fig. 11. Platte IV. 440 Volt. 0,005 n H_2SO_4. Belichtungszeit 0,01 sec; Blasendurchmesser 0,2 mm. Strichlänge oben 9,8 mm, unten 9,8 mm. Weg in 0,01 sec: oben 9,6 mm, unten 9,6 mm. Geschwindigkeit oben 96 cm/sec, unten 96 cm/sec

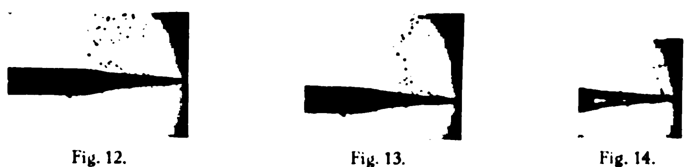


Fig. 12. Fig. 13. Fig. 14.

Fig. 12. Platte V. 300 Volt. 0,005 n H_2SO_4. Belichtungszeit 0,004 sec; Blasendurchmesser 0,1 mm. Strichlänge oben 3,5 mm, unten 3,2 mm. Weg in 0,004 sec: oben 3,4 mm, unten 3,1 mm. Geschwindigkeit oben 85 cm/sec, unten 77,5 cm/sec.

Fig. 13. Platte VI. 200 Volt. 0,005 n H_2SO_4. Belichtungszeit 0,004 sec; Blasendurchmesser 0,1 mm. Strichlänge oben 2,1 mm, unten 2,3 mm. Weg in 0,004 sec: oben 2,0 mm, unten 2,2 mm. Geschwindigkeit oben 50 cm/sec, unten 55 cm/sec.

Fig. 14. Platte VII. 100 Volt. 0,005 n H_2SO_4. Belichtungszeit 0,004 sec; Blasendurchmesser 0,2 mm. Strichlänge unten 1,0 mm. Weg in 0,004 sec: 0,8 mm. Geschwindigkeit 20 cm/sec.

Die Verschiedenheit der Ergebnisse zeigt, daß die Methode nur ungenaue Werte liefert. Eine wesentliche Fehlerquelle liegt darin, daß die Striche (auf den Originalplatten zwar wesentlich besser als auf den Reproduktionen, aber doch) nicht direkt an der Spitze zu sehen sind. In geringem Abstand von der Entstehungsstelle ist aber die Bewegung schon stark gedämpft. Die gemessenen Werte stellen also untere

Grenzen der Geschwindigkeiten in den entsprechenden Feldern dar. Überdies sind die einzelnen Striche nicht immer mit sicher erkennbarer Schärfe gegeneinander abgegrenzt. Dazu kommt, daß sie nicht parallel zur Kraftrichtung liegen. Dieser Mangel rührt von der Elektrodenform her. Die Elektrode läuft an der Spitze konisch zu; der Kegelmantel hat undefinierte Einbuchtungen und Erhöhungen, die Wirbelbildungen in der Flüssigkeit verursachen. Der Größenordnung nach liefert die Methode die vermuteten Werte: Für eine Spannung von 440 Volt die Größenordnung 1m/sec; für genauere quantitative Angaben ist die Methode nicht geeignet.

6. Zur Beurteilung der für den Rückstrahl maßgebenden Faktoren erscheint es aber erforderlich, an die Stelle der bisher gebrauchten Kennzeichnung — „Eintritt oder Ausbleiben des Rückstrahls" — eine quantitative Angabe für die Stärke des Rückstrahls zu setzen. Zu einer solchen führt ein Verfahren, mit dem Chattock* die Geschwindigkeit von Ionen in Gasen gemessen hat, indem er den bei der Bewegung der Ionen entstehenden Unterdruck durch die Verschiebung eines Wassertropfens in einem U-Rohr maß. Die Methode wurde in folgender Anordnung dem vorliegenden Zwecke angepaßt (Fig. 15).

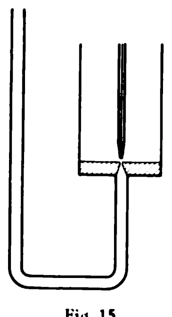


Fig. 15.

Der kürzere Schenkel eines U-Rohrs wird mit einer feinen Öffnung versehen und mit einem Kork in einen weiteren Glaszylinder eingesetzt. Der Zylinder und die Röhre werden mit der Lösung gefüllt, und die Punktelektrode wird über die Öffnung des U-Rohrs gebracht. Die andere Elektrode befindet sich im oberen Teil des Zylinders. Vorversuche zeigten, daß die Flüssigkeitsbewegung beim Rückstrahl im Manometer einen gut meßbaren Unterdruck ergibt. Bei passender Lochgröße des U-Rohrs und günstiger Form und Stellung der Punktelektrode erzeugt der entstehende Unterdruck ein Sinken des Flüssigkeitsfadens um mehrere Zentimeter.

In der Dissertation von Robert Schnurmann wird der Versuch gemacht, aus der gefundenen Saugwirkung die Ionengeschwindigkeit zu berechnen, indem die von Chattock entwickelte Theorie auf den vorliegenden Fall übertragen wird. Es zeigt sich aber, daß solche Übertragung nicht durchführbar ist, indem die Voraussetzung der Rechnung von Chattock, die unipolare Leitung, nicht in genügender Annäherung erfüllt ist. In dem starken Felde an der Punktelektrode reißen beide

* A. P. Chattock, Phil. Mag. 48, 401, 1899.

Ionen Wasser mit — im entgegengesetzten Sinne. Was zur Wahrnehmung gelangt, ist die Differenz beider Wirkungen. Auch unter den für die Erscheinung günstigsten Umständen, also bei kleinster Ionenkonzentration, kann in dem kleinen Volumen unmittelbar an der Punktelektrode, in welchem der Rückstrahl entsteht, die durch die hier obwaltenden Umstände herbeigeführte unipolare Leitung nur sehr unvollkommen sein. Die absolute Menge auch der unter dem Einfluß des starken Potentialgefälles von der Punktelektrode weggeführten Ionen bleibt unter allen Umständen noch so groß, daß die durch sie mitgerissene Wassermenge nicht zu vernachlässigen ist. Das weitere Studium der Erscheinung unter Berücksichtigung dieses Umstandes wird ergeben, ob sich aus der Saugwirkung die Geschwindigkeit der beiden Ionenarten in dem starken Felde wird ableiten lassen. Jedenfalls aber gibt die Saugwirkung das gesuchte quantitativ faßbare Maß für die Stärke des Rückstrahls.

7. Das nach Fig. 15 zur Messung des Unterdrucks dienende Manometer war in der Weise hergestellt, daß ein U-Rohr (lichte Weite 0,5 cm) an einem Ende zugeschmolzen und abgeschliffen wurde, bis eine Öffnung von ungefähr 0,5 mm Durchmesser vorhanden war. Die Schlifffläche wurde poliert und das U-Rohr so in den Zylinder eingesetzt, daß die Schlifffläche mit der Korkfläche abschloß.

Die bisher verwendete Form der Punktelektrode — ein in Glas eingeschmolzener Platindraht, von dem nur die Stirnfläche freilag — war für diese Messungen wenig geeignet. Die Mängel und die umfangreichen Versuche ihnen abzuhelfen, sind in der Dissertation geschildert. Wesentlich war es, den Draht bis auf die Vorderfläche mit einem seinen Umfang nicht meßbar vermehrenden Überzug zu versehen, der gegen Spannungen bis zu 440 Volt gut isoliert und gegen Säure, wenn möglich auch gegen Alkali bei den an der Spitze durch die hohe Stromdichte sich einstellenden erhöhten Temperaturen widerstandsfähig ist. Nach vielen eigenen und auch von technischer Seite angestellten Versuchen erwies sich ein von der Firma A. G. vorm. C. J. Vogel in Berlin-Adlershof hergestellter emaillierter Nickelindraht (Durchmesser 0,2 mm) für unsere Zwecke brauchbar. Platin ebenso zu emaillieren wie Kupfer und Nickelin, gelang nicht. Die Frage, ob der aus Kupfer und Nickel bestehende Nickelindraht als Anode in Schwefelsäure verschiedener Konzentration bei den verwendeten Spannungen gelöst oder passiviert wurde, konnte in letzterem Sinne entschieden werden. Beim Gebrauch des Drahtes als Punktanode in 0,001 n H_2SO_4 bei 440 Volt konnte weder mit Dimethyl-

glyoxim Nickel noch mit Ferrocyankalium Kupfer in der Lösung nachgewiesen werden. In 1 n H_2SO_4 war bei 30 Volt der Strom nach kurzer Zeit unterbrochen. Bei den Messungsreihen wurde von der Elektrode vor jedem Versuch mit einer scharfen Schere ein Endchen abgeschnitten. Vergleiche der so behandelten Elektrode mit der Platinelektrode ergaben, daß die Bedingungen für den Eintritt des Rückstrahles vom Elektrodenmaterial unabhängig sind.

8. Es sei hier die Bemerkung eingeschaltet, daß die emaillierte Drahtelektrode ihrer kleinen Masse wegen auch in Fällen, in denen Gasbläschen kaum oder nicht wahrnehmbar sind, ein feines Reagens auf Strahlwirkung und Rückstrahl bildet. Ein 10 cm langer emaillierter Nickelindraht wird, wie Fig. 16 zeigt, an einem Elektrolysenstativ federnd festgeklemmt; das andere Drahtende taucht in eine 0,001 n Schwefelsäurelösung ein. Man macht diese Elektrode zur Kathode und beobachtet bei 440 Volt Strahlwirkung und einen starken Rückstoß des in die Lösung

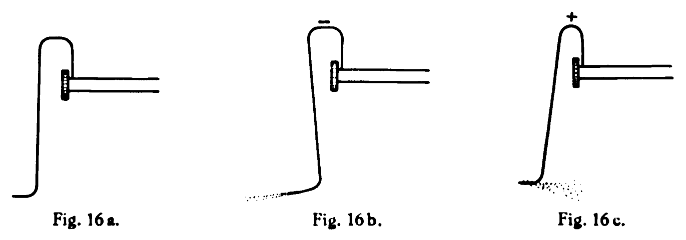


Fig. 16a. Fig. 16b. Fig. 16c.

tauchenden Drahtendes, eine Verbiegung des Drahtes in der der Gasblasenbewegung entgegengesetzten Richtung. Die Rückstrahlung an der Anode ist mit einer Vorwärtsbewegung des eingetauchten Drahtendes, also mit einer Verbiegung des Drahtes in der der Rückstrahlung entgegengesetzten Richtung verbunden.

In Schwefelsäurelösungen unterhalb 10^{-4} n ist die Gasentwicklung nur sehr schwach. An der Kathode nimmt man aber beim Einschalten des Stromes den Rückstoß sehr deutlich wahr, an der Anode die Vorwärtsbewegung. Die Bewegung der Elektrode zeigt die Flüssigkeitsbewegung an. Beim Rückstrahl teilen sich die hydrodynamischen Stromlinien an der Punktelektrode. An der Teilungsstelle entsteht ein Unterdruck, die Elektrode wird angesaugt. Bei der Strahlwirkung werden die Gasblasen von der Elektrode weggeschossen. Der Impuls der Abstoßung verteilt sich auf die Gasblase und die Elektrode, wobei die Gasblase ihrer kleineren Masse wegen den größeren Geschwindigkeitsanteil erhält. Die federnd aufgehängte Elektrode dürfte sich für das Studium der Flüssigkeitsbewegungen bei der Elektrolyse noch weiterhin nützlich erweisen.

9. Für die Messung der Saugwirkung wurde der Nickelindraht, wie die Fig. 15 zeigt, angebracht und zur Versteifung in ein dünnes, oben angekittetes Glasröhrchen gesteckt, aus dem das untere Ende 4 bis 5 cm herausragte. Um reproduzierbare Versuche zu erhalten. war es notwendig, dieses untere Ende genau über die Mitte der Öffnung des Manometers zu bringen. Dazu wurde ein Stativ konstruiert, mit dem man die Elektrode in allen drei Freiheitsgraden um 0,01 mm verschieben konnte *.

Die Punktelektrode wurde an dem Stativ starr befestigt. Die Elektrode wurde mit Hilfe eines kleinen Spiegels hinter der Zelle auf den Rand der Manometeröffnung eingestellt und dann so weit heruntergeschraubt, bis sie mit ihrem Bilde auf der schwachspiegelnden Öffnungsfläche beinahe zur Deckung kam. Dann wurde sie um Teile von Hundertstelmillimetern weiter gesenkt. Wenn sie die Randfläche gerade berührte, wurde sie mittels der beiden horizontalen Schlitten über die Mitte des Loches gebracht. Die andere Elektrode wurde in den oberen Teil des Zylinders eingetaucht.

Um während der Versuche die Temperatur konstant zu halten, wurde nach der Justierung der Punktelektrode ein Dewargefäß von unten über das Meßgefäß (Fig. 15) geschoben. Das Sinken des Flüssigkeitsfadens mußte darum mit einem Spiegel beobachtet werden. Das Innere des Dewargefäßes wurde durch Spiegelung von außen beleuchtet, die Niveauverschiebung mit einem Beobachtungsfernrohr gemessen. Nach jeder Messung wurde das Dewargefäß gesenkt, die Punktelektrode herausgenommen und abgeschnitten. Dann wurde wieder eingestellt. Es zeigte sich, daß die Ergebnisse für die Saugwirkung am besten definiert sind, wenn man die Elektrode 0,1 mm weit in die Öffnung des Manometers hineinragen läßt. Man vermeidet so, daß an der Spitze von der Seite her Flüssigkeit nachströmen kann, die aus dem Zylinder und nicht aus dem U-Rohr kommt. Unter diesen Umständen zeigen die Werte die kleinsten Schwankungen. In den folgenden Versuchen ist immer diese Einstellung gewählt. Die Tabelle gibt von reinem Leitfähigkeitswasser (von Kahlbaum) beginnend die Abhängigkeit der Saugwirkung von der Konzentration bei Schwefelsäure und Natronlauge. Wo eine Angabe fehlt. ist keine Messung ausgeführt; die Saugwirkung 0 ist jedesmal gekennzeichnet.

Der Zusammenhang zwischen Saugwirkung und Konzentration ist in den Diagrammen Fig. 17 und 18 dargestellt.

---

* Das vorzüglich funktionierende Stativ wurde nach unseren Angaben von der Firma Spindler u. Hoyer in Göttingen hergestellt.



Saugwirkung
in Millimetern für Schwefelsäure verschiedener Konzentration.

Temperatur 16°. Spannung 440 Volt.

0		5.10⁻⁶ n		1.10⁻⁵ n		3.10⁻⁵ n		5.10⁻⁵ n		1.10⁻⁴ n		3.10⁻⁴ n		5.10⁻⁴ n		1.10⁻³ n		5.10⁻³ n	
Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode
58	22	30		22	3	29		33	25	35		22	0	20	0	9	0	6	0
56	21	26		21		25	15	42	22	31	15	22	0	17	0	15	0	4,5	0
59	20	29			2	35		43		35	13	27	0			17	0	4,8	0
		42	6	28		27	15	52	23							18	0	4,2	0
		38	7	27		31		46											
			5		3	25		48											

Saugwirkung
in Millimetern für Natronlauge verschiedener Konzentration.

Temperatur 16°. Spannung 440 Volt.

0		1.10⁻⁵ n		5.10⁻⁵ n		1.10⁻⁴ n		5.10⁻⁴ n		1.10⁻³ n		5.10⁻³ n	
Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode
58	22	31	13	7	13	27	13	12		0	11	0	5
56	21	23	13	8	11	25	13	12	18	0	6		
59	20	24	13		13			12	18	0	7		
									18	0	7		

Aus den Kurven ist ersichtlich, daß die Saugwirkung am größten ist in reinem Wasser, wenn die Punktelektrode Anode ist; das von ihr fortwandernde Ion, das H^+-Ion, also dasjenige mit der ursprünglich größeren Beweglichkeit ist.

Ist aber die Punktelektrode Kathode, hat also das fortwandernde Ion, in diesem Falle OH^-, die ursprünglich geringere Beweglichkeit, dann ist Rückstrahl und damit Saugwirkung wohl auch möglich, aber in geringerer Stärke: In reinem Wasser ist die kathodische Saugwirkung, wie man sieht, etwa ein Drittel der anodischen, während die Beweglichkeit des OH^--Ions etwa die Hälfte von derjenigen des H^+-Ions ist.

Beim Übergang von reinem Wasser — im idealen an der Luft nur angenähert erreichbaren Falle von $H^+ = OH^- = 10^{-7}$ Gramm-Ion im Liter — zu noch immer sehr verdünnten Elektrolyten tritt zuerst

Abfall der Saugwirkung und dann Wiederanstieg ein. Es sind hier, wo durch Zusatz von Säure bzw. Alkali die Dissoziation des Wassers zurückgedrängt wird und an die Stelle von dessen Ionen die Ionen des Elektrolyten treten, wo außerdem auch die zufälligen Beimengungen des „reinen" Wassers eine Rolle spielen können, die Verhältnisse nicht ein-

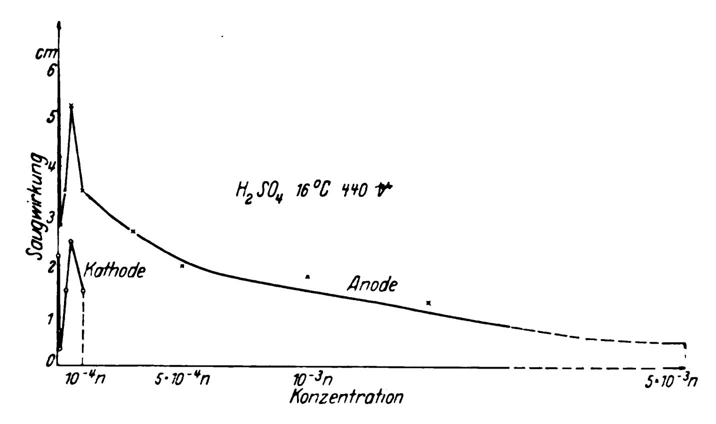


Fig. 17.

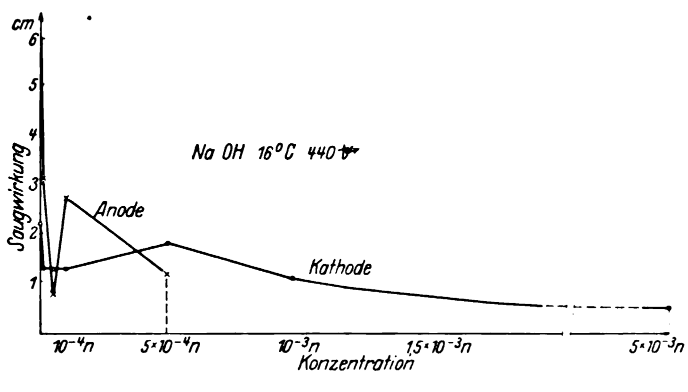


Fig. 18.

fach übersehbar. Hingewiesen sei aber auf die ganz analogen Verhältnisse, welche Woudstra* für die Viskosität kolloider Lösungen fand. Die innere Reibung nahm — ebenso wie in unserem Falle die Saugwirkung — bei Zusatz minimaler Elektrolytmengen bis zu einem Minimum ab, um dann bei Erhöhung des Elektrolytzusatzes anzusteigen. Der weitere Ver-

* H. W. Woudstra, Koll.-ZS. 8, 73, 1911.

lauf der Saugwirkung aber über 10^{-5} n hinaus erweist sich unserer Vorstellung entsprechend, nach der die Saugwirkung um so stärker sein muß, je geringer die Ionenkonzentration ist und je größer die ursprüngliche Beweglichkeit des von der Punktelektrode fortwandernden Ions im Verhältnis zu der des hinwandernden ist.

Macht man also in reinem Wasser die Punktelektrode zur Kathode, so ist — da das langsamere OH^--Ion das fortwandernde ist — nur sehr geringe Saugwirkung vorhanden. Bei Zusatz von Elektrolyten, also Erhöhung der Ionenkonzentration und damit Verschlechterung der Bedingungen für den Rückstrahl, hört die Saugwirkung schon bei sehr geringem Gehalt auf, wenn durch den Zusatz das fortwandernde Ion des Elektrolyten, das jetzt an die Stelle des OH^- tritt, ebenfalls das langsamere ist: Bei 20° C bricht bei 10^{-4} normaler Schwefelsäure an der Punktkathode der Rückstrahl und damit die Saugwirkung plötzlich ab. Bei Konzentrationen über 10^{-4} n ist mit der in diesen Versuchen immer gleich gehaltenen Spannung von 440 Volt nur Strahlwirkung, kein Rückstrahl zu erhalten.

Setzen wir aber zum reinen Wasser, während die Punktelektrode wie vorher Kathode ist, Natronlauge, dann ist, weil jetzt H^+ durch Na^+ ersetzt wird, das fortwandernde OH^-, das vorher das langsamere Ion war, jetzt das schnellere geworden. Die Verhältnisse sind dadurch für den Rückstrahl günstig geworden und man kann bei gleicher Spannung die Konzentration bis $5 . 10^{-3}$ n steigern, d. h. mehr als verzehnfachen, ehe weitere Steigerung die Saugwirkung zum Aufhören bringt.

Macht man aber in reinem Wasser die Punktelektrode zur Anode, dann bewirkt Zusatz von Natronlauge eine Verschlechterung der Bedingungen für den Rückstrahl, indem jetzt, während OH^- das hinwandernde Ion bleibt, statt des schneller als OH^- wandernden H^+ nun das langsamer als OH^- wandernde Na^+ das fortwandernde Ion geworden ist: Der Rückstrahl bricht schon bei $5 . 10^{-4}$ n NaOH ab.

Wird dagegen zum Wasser unter sonst gleichen Umständen wie vorher, d. h. Punktelektrode als Anode, Schwefelsäure hinzugesetzt, dann ist H^+ das fortwandernde Ion, gegenüber jedem anderen das schnellere; es tritt nur an die Stelle des zur Punktanode hinwandernden Hydroxylions das Sulfation. Die Verhältnisse bleiben also in gesteigertem Maße (da die Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten sich erhöht) die für den Rückstrahl günstigen. Dementsprechend läßt sich bei gleichbleibender Spannung die Konzentration bis $5 . 10^{-3}$ n steigern, ehe die Saugwirkung aufhört.

Zusammenfassung.

1. Die Frage, ob freie Raumladungen ebenso wie in Gasen auch in Elektrolyten nachweisbar sind, wird durch die Untersuchung einer neu aufgefundenen Erscheinung bei der elektrolytischen Gasentwicklung aus sehr verdünnten Elektrolytlösungen beantwortet.

2. Die Bedingungen für das Auftreten der „Gasrückstrahlung“ werden untersucht. Es ergibt sich, daß die Rückstrahlung (die in einer auf die Elektrode zu gerichteten und über sie hinausgehenden Flüssigkeits- und Gasbewegung besteht) bei um so geringerem Elektrodenpotential zustande kommt, je weniger Ionen der Elektrolyt enthält und je größer der Unterschied der Beweglichkeiten von Kation und Anion ist.

3. Es wird geschlossen, daß in sehr ionenarmen Elektrolyten bei großem Potentialgefälle an einer Elektrode das Hittorfsche Schema für die Ionenwanderung nicht mehr gilt, sofern es lediglich Konzentrationsänderungen des neutralen Elektrolyten an den Elektroden zuläßt, daß vielmehr hier ein Überschuß der einen Ionenart, d. h. eine freie Raumladung, nachweisbar ist.

4. Die große Geschwindigkeit, welche die Ionen in unmittelbarer Nähe einer „Punktelektrode“ erlangen, und durch die sie Flüssigkeit und Gas mitreißen, läßt sich außer durch die Rückstrahlung auch durch den hydrostatischen Druck bzw. die Saugwirkung nachweisen, welche die Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe der Elektrode ausübt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung der Untersuchung.

Göttingen, Photochem. Abt. d. Inst. f. phys. Chemie, Juli 1927.

Zum Problem des Strahlungsgleichgewichts in den äußeren Schichten der Sterne.

Strenge Lösung der singulären Integralgleichung von Milne.

Von **Eberhard Hopf** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 7. November 1927.)

Die von E. A. Milne in seiner Theorie des Strahlungsgleichgewichts in Sternatmosphären aufgestellte Integralgleichung wird diskutiert. Insbesondere wird der Nachweis erbracht, daß sie eine strenge von Null verschiedene Lösung besitzt, d. h. daß Strahlungsgleichgewicht in den Fixsternatmosphären möglich ist. Ferner wird der Zusammenhang mit älteren Ansätzen von K. Schwarzschild beleuchtet.

Einleitung. Die Integralgleichung von E. A. Milne. E. A. Milne* hat das Problem des Strahlungsgleichgewichts in den äußeren Sternschichten unter gewissen vereinfachenden Annahmen auf die Behandlung einer homogenen linearen Integralgleichung zurückgeführt. Milne vernachlässigt die Oberflächenkrümmung der Sterne und legt seiner Theorie ein planparallel geschichtetes, von seiner (ebenen) Oberfläche bis ins Unendliche reichendes Medium zugrunde. Befindet sich das Medium im Strahlungsgleichgewicht, so ist die (in allen Punkten der gleichen Schicht gleiche) Temperatur zeitlich konstant, und der Energietransport erfolgt nur durch Strahlung. Faßt man die Temperatur in einem Punkte als Funktion seiner „optischen Tiefe“ τ unter der Oberfläche auf, und ist $B(\tau)$ die Intensität der zur Temperatur $B(\tau)$ gehörigen schwarzen Strahlung, so muß unter den Bedingungen:

1. es gelangt keine Strahlung von außen durch die Oberfläche,
2. in großer Tiefe wird die Strahlung nach allen Richtungen asymptotisch gleich intensiv,

die Funktion $B(\tau)$ der homogenen linearen Integralgleichung

$$B(\tau) = \frac{1}{2}\int_0^\infty B(t)\,K(|\tau - t|)\,dt; \qquad K(\xi) = \int_\xi^\infty \frac{e^{-s}}{s}\,ds \tag{J}$$

genügen. [Es ist $K(\xi) = Li(e^{-\xi})$, wo $Li(x)$ den Integrallogarithmus bedeutet.] Jeder (positiven) Lösung $B(\tau)$ von (J) entspricht ein den obigen Bedingungen genügender Gleichgewichtszustand der Strahlung.

---

* E. A. Milne, Radiative Equilibrium in the Outer Layers of a Star, Monthly Not. 81, 361 ff., 1921.



Nachdem **Milne** sich mit einer angenäherten Lösung seiner Integralgleichung (J) begnügt hatte, überraschte eine Reihe von Autoren* durch die Behauptung, daß (J) außer $B \equiv 0$ keine strenge Lösung besitzt. Daß die hierfür gegebenen Beweisversuche auf falschen Überlegungen beruhen, betonte kürzlich U. **Wegner**** in einer Arbeit über die Gleichung (J) und eine mit ihr verwandte Integralgleichung.

Die folgenden Zeilen enthalten eine genauere Diskussion der **Milne**schen Integralgleichung, insbesondere den strengen Nachweis der Existenz einer von der Null verschiedenen Lösung $B(\tau)$ von (J). Sie steht in naher Beziehung zur **Milne**schen Approximation, sowie zu früheren Überlegungen von K. **Schwarzschild*****.

§ 1. **Integralungleichungen.** Die Funktion

$$K(t) = \int_t^\infty \frac{e^{-s}}{s} ds$$

wird für $t = 0$ logarithmisch unendlich und genügt den Ungleichungen

$$K(t) < \frac{e^{-t}}{t}, \qquad 0 < t < \infty, \tag{1}$$

$$K(t) > \frac{e^{-t}}{t+1}, \qquad 0 \leqq t < \infty, \tag{2}$$

$$K(t) < \frac{t+1}{t+2} \cdot \frac{e^{-t}}{t}, \quad 0 < t < \infty. \tag{3}$$

(3) ist offenbar besser als (1). Wir folgern (2) aus (1), (3) aus (2). (1) ergibt sich aus

$$K(t) < \frac{1}{t} \cdot \int_t^\infty e^{-s} ds = \frac{e^{-t}}{t}.$$

---

* V. **Kostitzin**, Sur quelques équations intégrales, Moskau 1926; P. **Parchomenko**, Über das Strahlungsgleichgewicht, Astron. Nachr. **227**, Nr. 5443, 1926; V. A. **Ambarzumian** und N. A. **Kosirev**, Some remarks on the theory of radiative Equilibrium in the Outer Layers of a Star, Monthly Not. **83**, 209 ff., 1927, Nr. 3; V. A. **Ambarzumian** und N. A. **Kosirev**, Über die Abhängigkeit zwischen $\int K \varrho \, dh$ und der Temperatur in den äußeren Schichten der Sonne, Astron. Nachr. **229**, 85 ff.

** U. **Wegner**, Über die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichts und deren Verallgemeinerung, ZS. f. Phys. **45**, 808, 1927; U. **Wegner**, Ein weiterer Beitrag zur Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichts und deren Verallgemeinerung, ebenda **45**, 829, 1927.

*** K. **Schwarzschild**, Über Diffusion und Absorption in der Sonnenatmosphäre, Berl. Ber. 1914, S. 1183 ff.



Bezüglich (2) setzen wir $f(t) = (t+1) . K(t) - e^{-t}$ und zeigen, daß stets $f > 0$ ist. Nun ist $f'(t) = K(t) - \frac{e^{-t}}{t} < 0$, d. h. f nimmt mit wachsendem t monoton ab. Da $\lim\limits_{t=\infty} f(t) = 0$ ist, muß überall für $t > 0$ $f > 0$ sein. Ebenso beweisen wir (3), indem wir zeigen, daß stets

$$g(t) = (t+1)e^{-t} - t(t+2) . K(t) > 0$$

ist. Es ist $g'(t) = 2e^{-t} - 2(t+1) . K(t)$ wegen (2) ständig negativ, $g(t)$ ist also eine monoton abnehmende Funktion. Wegen $\lim\limits_{t=\infty} g(t) = 0$ ist daher stets $g > 0$.

Wir notieren noch die beiden Integralformeln

$$\int_\tau^\infty K(t)\,dt = e^{-\tau} - \tau K(\tau), \tag{4}$$

$$\int_\tau^\infty t\,K(t)\,dt = \frac{1+\tau}{2} e^{-\tau} - \frac{\tau^2}{2} K(\tau), \tag{5}$$

von denen wir weiter unten Gebrauch machen, und die leicht durch partielle Integration zu erhalten sind.

Den Integraloperator $\frac{1}{2}\int\limits_0^\infty \cdots K(|\tau - t|)\,dt$ wollen wir kurz mit Λ bezeichnen. Er ordnet einer gegebenen Funktion $f(t)$ eine neue Funktion $\Lambda(f)$ der unabhängigen Variablen τ zu,

$$\left.\begin{aligned} \Lambda(f) &= \tfrac{1}{2}\int_0^\infty f(t) K(|\tau - t|)\,dt = \tfrac{1}{2}\int_0^\tau f(\tau - t) K(t)\,dt \\ &+ \tfrac{1}{2}\int_0^\infty f(\tau + t) K(t)\,dt. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Die Integrale haben stets einen Sinn, wenn $f(t)$ überall stetig ist und für unbegrenzt wachsendes t nicht zu stark unendlich wird, etwa wenn $\left|\frac{f(t)}{t+1}\right|$ unter einer festen Schranke bleibt, allgemeiner, wenn das Integral

$$\int_0^\infty |f(t)| \cdot \frac{e^{-t}}{t+1}\,dt$$

einen endlichen Wert besitzt; $\Lambda(f)$ ist dann ebenfalls überall stetig. Die Integralgleichung (J) lautet einfach

$$\underline{B(\tau) = \Lambda(B).} \tag{J}$$

Offenbar ist stets $\Lambda(f) > 0$, wenn $f \geqq 0$, aber nicht $\equiv 0$ ist.

Wir berechnen schließlich $\varDelta(f)$ für die Fälle $f(t) = 1$ und $f(t) = t + c$. Aus (4) und (6) ergibt sich

$$\varDelta(1) = 1 - \tfrac{1}{2}\left(e^{-\tau} - \tau K(\tau)\right) < 1. \tag{7}$$

Es ist ferner, wenn man $\varDelta(t)$ nach (6) berechnet,

$$\varDelta(t + c) = \varDelta(t) + c\,\varDelta(1) = (\tau + c)\,\varDelta(1) + \tfrac{1}{2}\int_{\tau}^{\infty} t\,K(t)\,dt$$

und nach (5) und (7)

$$\varDelta(t + c) = (\tau + c) + \frac{\tau(\tau + 2c)}{4}\left(K(\tau) - \frac{\tau + 2c - 1}{\tau(\tau + 2c)}\,e^{-\tau}\right),$$

wie leicht nachzurechnen ist. Im speziellen Falle $c = \frac{1}{2}$ folgt wegen (2)

$$\varDelta(t + \tfrac{1}{2}) \geqq \tau + \tfrac{1}{2}, \quad 0 \leqq \tau < \infty. \tag{8}$$

Setzt man $c = 1$, so folgt aus (3)

$$\varDelta(t + 1) < \tau + 1, \quad 0 \leqq \tau < \infty. \tag{9}$$

Auf die Ungleichungen (7), (8), (9) stützen sich alle weiteren Überlegungen. Es handelt sich bei diesen Ungleichungen offenbar um spezielle Lösungen der Integralungleichung $\varDelta(f) \geqq f$ bzw. $\varDelta(f) \leqq f$.

§ 2. Nichtexistenz von Lösungen unter einschränkenden Bedingungen. Wir beweisen zunächst den

Satz 1. Eine Lösung der Integralgleichung (J), die ihren kleinsten Wert an einer endlichen Stelle erreicht, ist entweder identisch Null oder ständig positiv.

Beweis: Es sei etwa $B(\tau) \geqq B(\tau_0)$ für $0 \leqq \tau < \infty$, d. h. es sei stets $C(\tau) = B(\tau) - B(\tau_0) \geqq 0$. Dann folgt

$$0 \leqq \varDelta(C) = B(\tau) - B(\tau_0)\cdot\varDelta(1),$$

speziell $B(\tau_0) \geqq B(\tau_0)\cdot\varDelta(1)$. Hieraus und aus (7) ergibt sich zunächst $B(\tau_0) \geqq 0$. Im Falle $B(\tau_0) = 0$ muß $\varDelta(B)_{\tau=\tau_0} = 0$ sein, was wegen $B(t) \geqq 0$ nur möglich ist, wenn B identisch verschwindet. Ist dies nicht der Fall, so muß notwendig $B(\tau_0) > 0$, also ständig $B(\tau) \geqq B(\tau_0) > 0$ sein.

Eine unmittelbare Folge hiervon ist

Satz 1′. Ist $B(\tau)$ eine Lösung von (J) und ist von einer Stelle ab B immer positiv, so ist B überall positiv.

Ferner gilt

Satz 2. Es gibt keine Lösung $B(\tau)$ von (J), die der Bedingung

$$\lim_{\tau=\infty} \frac{B(\tau)}{\tau} = \infty \text{ genügt.}$$

Beweis: $B(\tau)$ müßte von einer Stelle ab sicher stets positiv, also nach Satz 1' überall positiv sein. Die Funktion $\frac{B(\tau)}{\tau+\frac{1}{2}}$ nimmt wegen $\lim_{\tau=\infty} \frac{B(\tau)}{\tau+\frac{1}{2}} = \infty$ ihren kleinsten Wert an einer endlichen Stelle $\tau = \tau_0$ an. Es wäre dann stets $C(\tau) = B(\tau) - \frac{B(\tau_0)}{\tau_0+\frac{1}{2}}(\tau+\frac{1}{2}) \geqq 0$, aber nicht $\equiv 0$. Daher müßte notwendig für alle Werte von τ $\Lambda(C) > 0$ sein. Andererseits wäre aber $\Lambda(C) = B(\tau) - \frac{B(\tau_0)}{\tau_0+\frac{1}{2}}\Lambda(t+\frac{1}{2})$, also an der Stelle $\tau = \tau_0$ wegen (8) $\Lambda(C)_{\tau=\tau_0} \leqq 0$, im Widerspruch mit $\Lambda(C) > 0$.

Als Gegenstück hierzu beweisen wir endlich

Satz 3. Eine Lösung $B(\tau)$ von (J), die der Bedingung $\lim_{\tau=\infty} \frac{B(\tau)}{\tau} = 0$ genügt, muß notwendig identisch verschwinden *.

Beweis: Aus $B = \Lambda(B)$ folgt $|B(\tau)| \leqq \Lambda(|B|)$. Die nichtnegative Funktion $C(\tau) = \frac{|B(\tau)|}{\tau+1}$ nimmt, da sie für $\tau \to \infty$ nach Null strebt, irgendwo im Endlichen, etwa bei $\tau = \tau_0$ ihren größten Wert an. Wegen $C(t) \leqq C(\tau_0)$ folgt aus $(\tau_0+1)\,C(\tau_0) \leqq \Lambda\big(C(t)\,.\,(t+1)\big)_{\tau=\tau_0}$ sofort $(\tau_0+1)\,C(\tau_0) \leqq C(\tau_0)\,.\,\Lambda(t+1)_{\tau=\tau_0}$ oder $C(\tau_0)\,.\,[\tau_0+1-\Lambda(t+1)_{\tau=\tau_0}] \leqq 0$. Wegen (9) muß daher $C(\tau_0) = 0$, somit $C(\tau) \equiv 0$, also $B(\tau) \equiv 0$ sein.

Die den Beweisen von Satz 1 bis 3 zugrunde liegende Idee läßt sich auf allgemeinere singuläre Integralgleichungen anwenden. Doch sei dies an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt.

§ 3. **Konstruktion einer Lösung der Integralgleichung.** Die Ungleichungen (8) und (9) legen die Existenz einer Lösung $B(\tau)$ von (J) nahe, für die $\tau+\frac{1}{2} < B(\tau) < \tau+1$ ist. Wir werden dies jetzt nachweisen. Wir machen dabei Gebrauch von folgendem

* Hierin ist speziell enthalten, daß es außer der Null keine Lösung gibt. die absolut unterhalb einer festen Schranke gelegen ist. Dies hatte schon U. Wegner, l. c. bewiesen.

Hilfssatz*. Es sei $\varphi_0(\tau), \varphi_1(\tau), \varphi_2(\tau), \ldots$ die durch die Rekursionsbeziehungen

$$\begin{aligned} \varphi_0(\tau) &= 1, \\ \varphi_1(\tau) &= \Lambda(\varphi_0), \\ &\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots \\ \varphi_{n+1}(\tau) &= \Lambda(\varphi_n), \\ &\cdots\cdots \end{aligned}$$

bestimmte Folge stetiger Funktionen. Dann ist $\lim_{n=\infty} \varphi_n(\tau) = 0$ für jedes $\tau \geqq 0$, und zwar gleichmäßig in jedem endlichen Intervalle.

Beweis: Nach (7) ist $\varphi_1(\tau) < \varphi_0(\tau)$ für alle τ. Daraus folgt $\Lambda(\varphi_1) < \Lambda(\varphi_0)$, d. h. $\varphi_2 < \varphi_1$. Hieraus bekommt man wieder $\varphi_3 < \varphi_2$ und schließlich allgemein $\varphi_{n+1}(\tau) < \varphi_n(\tau)$, d. h. die φ_n bilden eine absteigende Folge stetiger, positiver Funktionen. Dasselbe gilt für die Reihe der Funktionen $\Phi_n(\tau) = \frac{\varphi_n(\tau)}{\tau + 1}$. Wegen $\varphi_n(\tau) < 1$ ist $\Phi_n(\tau) < \frac{1}{\tau + 1}$. Daher nimmt die Funktion $\Phi_n(\tau)$ ihr Maximum M_n an einer endlichen Stelle, etwa für $\tau = \tau_n$ an. Wir brauchen zum Beweise der Behauptung nur zu zeigen, daß $M_n \to 0$ für $n \to \infty$ ist. Wir bemerken vorerst, daß die M_n nach dem eben Gezeigten eine monoton fallende Folge positiver Zahlen bilden.

Zunächst haben wir

$$M_n < \frac{1}{\tau_n + 1}. \tag{10a}$$

Nun ist $(\tau + 1)\Phi_{n+1}(\tau) = \Lambda\big((t+1)\Phi_n\big) \leqq M_n \cdot \Lambda(t+1)$. Setzen wir $q(\tau) = \frac{\Lambda(t+1)}{\tau + 1}$, so ist $q(\tau)$ eine stetige Funktion und nach (9)

$$q(\tau) < 1, \quad \tau \geqq 0.$$

Wir erhalten dann $\Phi_{n+1}(\tau) \leqq M_n \cdot q(\tau)$ und speziell an der Stelle τ_{n+1} des Maximums M_{n+1} von $\Phi_{n+1}(\tau)$

$$M_{n+1} \leqq M_n \cdot q(\tau_{n+1}). \tag{10b}$$

Wir schließen nun so. Die Zahlenfolge τ_n ist entweder beschränkt oder nicht. Im letzteren Falle kommen auf der rechten Seite von (10a)

* Den Hilfssatz hatte schon U. Wegner, l. c. bewiesen. Er zeigt, daß die φ_n gegen eine stetige Grenzfunktion streben, die notwendig Lösung von (J) sein muß. Da sie beschränkt ist, kann sie nur Null sein. Wir haben einen einfachen, direkten Beweis des Hilfssatzes gegeben.

beliebig kleine Größen vor. Also gibt es dann beliebig kleine M_n. Da die M_n monoton abnehmen, muß daher $\lim_{n=\infty} M_n = 0$ sein. Ist aber die Folge der τ_n beschränkt, so liegen sie alle in einem endlichen Intervall $0 \leqq \tau_n \leqq A$. In diesem Intervall ist aber $q(\tau) < 1$, also auch $q(\tau) \leqq \vartheta < 1$. Nach (10b) ist dann $M_{n+1} \leqq \vartheta M_n$, somit $M_{n+1} \leqq \vartheta^{n+1} . M_0$, also wiederum $\lim_{n=\infty} M_n = 0$.

Nun gelingt mit Leichtigkeit der Beweis für den

Satz 4. Die Integralgleichung (J) besitzt eine Lösung $B(\tau)$, für die $\tau + \frac{1}{2} < B(\tau) < \tau + 1$ ist.

Beweis: Wir bilden zwei Funktionenfolgen $\underline{B}_0(\tau)$, $\underline{B}_1(\tau)$, ... und $\overline{B}_0(\tau)$, $\overline{B}_1(\tau)$, ... mit Hilfe der Rekursionsbeziehungen

$$\underline{B}_0(\tau) = \tau + \tfrac{1}{2}, \qquad \overline{B}_0(\tau) = \tau + 1,$$
$$\underline{B}_1(\tau) = \Lambda(\underline{B}_0), \qquad \overline{B}_1(\tau) = \Lambda(\overline{B}_0),$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\underline{B}_{n+1}(\tau) = \Lambda(\underline{B}_n), \quad \overline{B}_{n+1}(\tau) = \Lambda(\overline{B}_n),$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Nach (8) ist stets $\underline{B}_1(\tau) \geqq \underline{B}_0(\tau)$. Hieraus folgt $\Lambda(\underline{B}_1) > \Lambda(\underline{B}_0)$, d. h. $\underline{B}_2(\tau) > \underline{B}_1(\tau)$ und endlich wie oben beim Beweise des Hilfssatzes allgemein

$$\tau + \tfrac{1}{2} = \underline{B}_0(\tau) \leqq \underline{B}_1(\tau) < \underline{B}_2(\tau) < \cdots < \underline{B}_n(\tau) < \cdots$$

Nach (9) ist nun $\overline{B}_1(\tau) < \overline{B}_0(\tau)$. Hieraus folgern wir in der gleichen Weise

$$\tau + 1 = \overline{B}_0(\tau) > \overline{B}_1(\tau) > \overline{B}_2(\tau) > \cdots > \overline{B}_n(\tau) > \cdots$$

Kurz: Die $\underline{B}_\nu$ bilden eine aufsteigende, die $\overline{B}_\nu$ eine absteigende Folge stetiger Funktionen. Nun ist $\overline{B}_0 - \underline{B}_0 = \frac{1}{2}$. Vergleichen wir mit den Funktionen φ_ν des Hilfssatzes, so erkennen wir, daß $\overline{B}_0 - \underline{B}_0 = \frac{1}{2}\varphi_0$ ist, und allgemein, daß

$$\overline{B}_n(\tau) - \underline{B}_n(\tau) = \tfrac{1}{2}\varphi_n(\tau)$$

ist. Da $\varphi_n > 0$ ist und $\lim_{n=\infty} \varphi_n = 0$ nach dem Hilfssatze ist, sehen wir, daß die $\overline{B}_n(\tau)$ von oben und die $\underline{B}_n(\tau)$ von unten gegen eine gemeinsame stetige* Grenzfunktion $B(\tau)$ konvergieren. Aus $\underline{B}_n < B < \overline{B}_n$

* Da $0 < \overline{B}_n(\tau) - B(\tau) < \overline{B}_n(\tau) - \underline{B}_n(\tau) = \frac{1}{2}\varphi_n(\tau)$ ist, ist gleichmäßig in jedem endlichen Intervalle $\overline{B}_n(\tau) \to B(\tau)$. Daraus folgt bekanntlich die Stetigkeit von $B(\tau)$.

folgt nun $\underline{B}_{n+1} = \Lambda(\underline{B}_n) < \Lambda(B) < \Lambda(\overline{B}_n) = \overline{B}_{n+1}$ und durch Grenzübergang $n \to \infty$

$$B(\tau) = \Lambda(B),$$

d. h. $B(\tau)$ ist eine Lösung von (J).

Nimmt man irgend eine zwischen $\underline{B}_0(\tau)$ und $\overline{B}_0(\tau)$ verlaufende Funktion $f_0(\tau)$, so konvergiert die Folge der Funktionen $f_n(\tau)$ $(f_n = \Lambda(f_{n-1}))$ ebenfalls nach $B(\tau)$, da offenbar stets $\underline{B}_n \leqq f_n \leqq \overline{B}_n$ ist. Man kann sagen, daß durch fortgesetzte Ausführung der Operation Λ der ganze Streifen $\tau + \frac{1}{2} \leqq y \leqq \tau + 1$ allmählich auf die Lösungskurve $y = B(\tau)$ zusammenschrumpft. Milne hatte als erste Annäherung an die strenge Lösung $f_0(\tau) = \tau + \nu$ ($\nu = 0{,}681$, $\nu = 0{,}591$) angesetzt. Milnes zweite Approximation besteht in der Bildung von $f_1(\tau) = \Lambda(f_0)$.

Abschließend bemerken wir:

Satz 5. Die Integralgleichung $\Phi = \Lambda(\Phi)$ besitzt eine und nur eine Lösung $\Phi(\tau)$ mit der Eigenschaft $\lim\limits_{\tau = \infty} \frac{\Phi(\tau)}{\tau} = \alpha$.

Die geforderte Lösung ist offenbar $\Phi(\tau) = \alpha B(\tau)$. Ist $\overline{\Phi}(\tau)$ eine zweite Lösung mit der geforderten Eigenschaft, so ist $\overline{\Phi} - \Phi$ eine Lösung von (J) mit der Eigenschaft $\lim\limits_{\tau = \infty} \frac{\overline{\Phi} - \Phi}{\tau} = 0$. Nach Satz 3 ist daher $\overline{\Phi} \equiv \Phi$.

§ 4. Zusammenhang mit der Integralgleichung von Schwarzschild. In einer bekannten Arbeit hat K. Schwarzschild die Integralgleichung

$$B_H(\tau) = \frac{1}{2}\int_0^H B_H(t)\, K(|\tau - t|)\, dt + \frac{H+1}{2} K_1(H-\tau)\,^*$$

mit

$$K_1(\xi) = \int_1^\infty \frac{e^{-s\xi}}{s^2}\, ds = \int_\xi^\infty K(s)\, ds = e^{-\xi} - \xi K(\xi)$$

studiert. Von dieser den klassischen Theorien zugänglichen linearen Integralgleichung beweist Schwarzschild folgendes:

* l. c. (siehe Anm. ***, S. 375). Es ist dies genauer die mit $H + 1$ multiplizierte Schwarzschildsche Gleichung (13). Unsere Formulierung der Resultate Schwarzschilds unterscheidet sich daher von der Schwarzschilds um den Faktor $H + 1$.

Die zugehörige homogene Integralgleichung besitzt nur die Lösung $B_H(\tau) \equiv 0$. Das heißt, setzt man allgemein $\lambda \cdot \int\limits_0^H$ statt $\frac{1}{2}\int\limits_0^H$, so ist der Wert $\lambda = \frac{1}{2}$ kein Eigenwert der entsprechenden allgemeinen Integralgleichung. Die obige inhomogene Integralgleichung besitzt also eine einzige Lösung $B_H(\tau)$. Sie ist von der Form

$$B_H(\tau) = \tau + \tfrac{1}{2} + L_H(\tau),$$

wo

$$|L_H(\tau)| < \tfrac{1}{2}, \qquad \lim_{H=\infty} L_H(\tau) = L(\tau)$$

ist. Die Grenzfunktion $L(\tau)$ ist stetig, und die Konvergenz in jedem endlichen τ-Intervall gleichmäßig.

Es ist also $\lim\limits_{H=\infty} B_H(\tau) = B(\tau)$ vorhanden und $\tau \leqq B(\tau) \leqq \tau + 1$, wegen $|L(\tau)| \leqq \frac{1}{2}$. Machen wir nun in der Schwarzschildschen Integralgleichung den Grenzübergang $H \to \infty$ bei festgehaltenem τ. Hierbei darf man unter dem Integralzeichen zur Grenze übergehen. Den strengen Nachweis dafür wollen wir hier unterlassen; er ist ohne Schwierigkeit zu erbringen. Wir erhalten dann wegen $\lim\limits_{H=\infty} (H+1)K_1(H-\tau) = 0$ genau die homogene Integralgleichung von Milne

$$B(\tau) = \tfrac{1}{2}\int\limits_0^\infty B(t)\,K(|\tau - t|)\,dt = \Lambda(B),$$

und gleichzeitig (wegen Satz 5) ihre von uns in Satz 4 angegebene Lösung*.

Zusammenfassend sagen wir: Bei unbegrenzt wachsender oberer Grenze H des Integrals geht die Schwarzschildsche (inhomogene) Integralgleichung in die (homogene) singuläre Integralgleichung von Milne über. Dabei geht auch die Lösung B_H jener Gleichung in die Lösung B der Milneschen Gleichung über.

Berlin-Dahlem, Astronom. Recheninstitut, 5. Nov. 1927.

* Wir sahen oben, daß $\tau + \frac{1}{2} < B(\tau) < \tau + 1$ ist, während aus den Ergebnissen Schwarzschilds nur $\tau < B(\tau) < \tau + 1$ folgt.

Weiteres über Intensitätsverhältnisse in der L-Röntgenreihe.

Von **Axel Jönsson** in Upsala.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Oktober 1927.)

Die vorliegende Mitteilung enthält die Ergebnisse, die bei Messungen der relativen Strahlungsenergien der stärkeren Linien in den L-Röntgenspektren der Metalle Mo, Rh, Pd und Ag erhalten sind. Diese Messungen, welche mit Anwendung der Geigerkammer ausgeführt sind, sind wegen Antikathodenabsorption korrigiert. Es geht daraus hervor, daß das Dublett $L\alpha_1$, α_2, β_1 sowie l, η den im optischen Gebiet gefundenen Intensitätsregeln gehorchen. Für das Dublett β_2, γ_1 scheinen aber diese Regeln nur für Metalle, in welchen die $N_{IV,V}$-Niveaus mit Elektronen voll besetzt sind, zu gelten.

In zwei früheren Mitteilungen* habe ich in dieser Zeitschrift einige von mir bei Messungen der relativen Strahlungsenergien von L-Röntgenlinien an einer Anzahl von Metallen, hauptsächlich innerhalb der Pd-Gruppe, erhaltene Ergebnisse veröffentlicht. Diese Messungen gelten dem Intensitätsverhältnis der im Spektrum einander ziemlich nahe liegenden Linien $L\beta_3$ und β_4 nebst dem Dublett β_2, γ_1, sind aber wegen Absorption und anderer Fehlerquellen nicht korrigiert. Indessen wurden bei meinen Messungen die Intensitäten sämtlicher stärkeren Linien im L-Spektrum der Metalle 42 Mo, 45 Rh, 46 Pd und 47 Ag untersucht. Die dabei benutzte Methode, nach welcher die Strahlungsenergie mit Hilfe der Geigerschen Zählkammer gemessen wurde, ist ebenfalls früher beschrieben**. Gegen die Anwendung des Spitzenzählers zur Bestimmung von Intensitätsverhältnissen zwischen Linien mit größeren Wellenlängendifferenzen kann man indessen Einwände erheben, weil, wenigstens bei nicht sehr weicher Strahlung, nur ein geringer Teil der Strahlungsenergie in dem in der Nähe der Spitze befindlichen „empfindlichen Bereich" absorbiert wird. Außerdem ist ja die Wirkungsweise der Zählkammer nicht näher bekannt. Darum würde es sehr interessant sein, die nach der Spitzenzählermethode erhaltenen Intensitätsverhältnisse ziemlich weit voneinander liegender Linien mit den nach der Ionisationsmethode erhaltenen Werten zu vergleichen. Leider habe ich nicht Gelegenheit gehabt, solche Messungen auszuführen, aber ich habe, um wegen der Wellenlängenabhängigkeit der mit Hilfe der Zählkammer gemessenen Strahlung korrigieren zu können, einige plausible Annahmen gemacht

* ZS. f. Phys. **41**, 221 und 801, 1927.
** Ebenda **36**, 426, 1926.

und werde die in dieser Weise erhaltenen Intensitätsverhältnisse zwischen den L-Linien der oben erwähnten Metalle hier mitteilen.

Um Messungen an diesen weichen Linien (5,4—3,5 Å) zu ermöglichen, wurde der neueste Siegbahnsche Hochvakuumspektrograph, in welchem ein Quarzkristall ($2d = 8494$ X-E.) als Gitter diente, benutzt. Der Spektrographenspalt war 0,09 mm und der mit Goldschlägerhaut bedeckte Kammerspalt 0,17 mm weit. Der durch die Röntgenröhre gehende Strom, der bei jedem Versuch konstant gehalten wurde, betrug 5 bis 12 mA, und sämtliche Messungen wurden bei einer Antikathodenspannung von 10 kV ausgeführt. Betreffs der sonstigen experimentellen Anordnungen und der Versuchsmethodik im übrigen verweise ich auf meine früheren Mitteilungen. Die bei den verschiedenen Kammereinstellungen beobachteten Elektrometerausschläge wurden, nachdem die von dem kontinuierlichen Spektrum bewirkten Ausschläge abgezogen waren, graphisch dargestellt. Als ein relatives Maß der Linienintensität wurde die von der Abszissenachse und der der Linie entsprechenden Kurve begrenzte Fläche betrachtet.

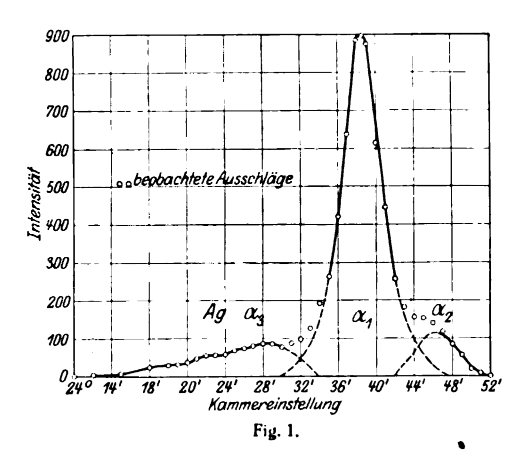


Fig. 1.

In den L-Spektren dieser Metalle Mo, Rh, Pd und Ag tritt ja ein Komplex von Funkenlininen an der kurzwelligen Seite von $L\alpha_1$ auf. Die Struktur dieses Satellitensystems an Mo ist von Siegbahn und Larsson* näher untersucht, und nach ihnen läßt sich das mit α_3 bezeichnete System in vier Satelliten auflösen, wenn die Spannung unter 20 kV gehalten wird, während bei noch höheren Spannungen eine fünfte Linie hinzutritt. An der langwelligen Seite derselben Linie hat man ja α_2, und die schwächeren Linien α_1 und α_3 können nicht von α_1 isoliert werden. In den Fig. 1 und 2 sind die diesen Linien entsprechenden Kurven für Ag und Mo wiedergegeben. Einen Wert für die relativen Intensitäten der drei Linien aus diesen Kurven zu erhalten, ist natürlich sehr schwer, weil die α_1-Linie an beiden Seiten mit den anderen zusammenfließt. Um jedoch eine Schätzung der gesuchten Verhältnisse zu er-

* Ark. f. Mat., Astr. och Fys. 18, 1, 1924.

halten, habe ich in folgender Weise die α_1-Kurve von den beiden anderen zu trennen gesucht. Man dürfte annehmen können, daß die Einwirkung der beiden schwachen Linien α_2 und α_3 auf die Meximumintensität und Halbwertbreite der α_1-Kurve zu vernachlässigen ist. Den Verlauf der isolierten α_1-Kurve unter der Halbwertbreite habe ich aus einem Vergleich mit der von anderen Linien, mit Ausnahme der sehr schwachen Satelliten, getrennten $L\beta_1$-Kurve an demselben Metall berechnet, was durch die Annahme ermöglicht wurde, daß die Ordinate sowohl der isolierten α_1-Kurve wie die der β_1-Kurve bei einer Breite der eingeschlossenen Fläche, die ein gewisses Vielfaches der Halbwertbreiten der beiden Kurven beträgt, derselbe Bruchteil der Maximumintensität in beiden Fällen ist. Wenn von den beobachteten Ausschlägen die in dieser Weise

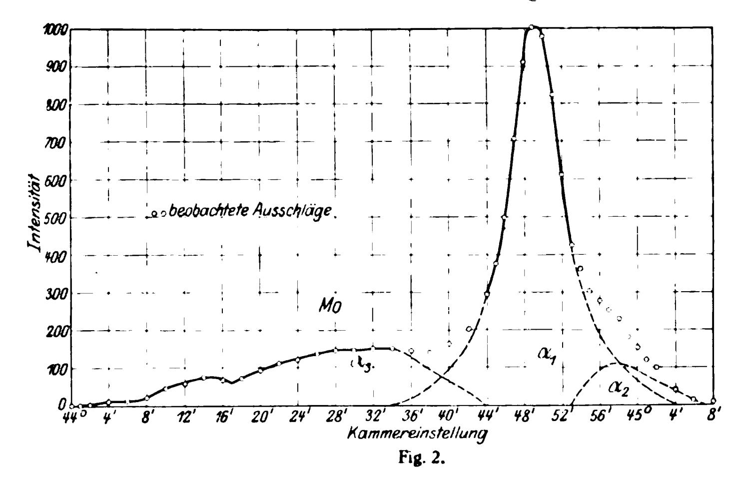


Fig. 2.

erhaltenen α_1-Ordinaten abgezogen werden, erhält man die isolierten α_2- und α_3-Kurven. Die nach solchem Verfahren erhaltenen getrennten Kurven sind ebenfalls in Fig. 1 und 2 dargestellt. Die zwischen ihnen und der Abszissenachse liegenden Flächen geben folgende Intensitätsverhältnisse bei einer Spannung von 10 kV

bei 47 Ag $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1$ = 100 : 12,2 : 17,
„ 46 Pd „ = 100 : 11,9 : 20,
„ 45 Rh „ = 100 : 13,3 : 24,
„ 42 Mo „ = 100 : 13,0 : 33.

Weil α_1 und α_2 zu derselben Liniengrenze gehören, erfordert das beobachtete Intensitätsverhältnis keine Korrektion wegen der verschiedenen Anregungsspannungen, und zufolge der kleinen Wellenlängendifferenz ist die Korrektion wegen Absorption verschwindend. Auf Grund der Berechnungsweise kann natürlich diesen Werten keine Genauigkeit zu-

geschrieben werden. Wie auch aus den Figuren ersichtlich, steigt der in α_3 eingeschlossene Linienkomplex stark mit fallender Ordnungszahl, während α_2 im Verhältnis zu α_1 als konstant zu betrachten ist.

Bei dem Vergleich zwischen den übrigen gemessenen Linien sind als relatives Maß der der Linienintensität entsprechenden Fläche die Produkte von Maximumintensität und Halbwertbreite betrachtet worden, was, wie ich früher gezeigt habe, wenigstens approximativ richtig sein dürfte. Die aus den Kurven erhaltenen Halbwertbreiten waren bei diesen Linien ziemlich verschieden, und in der Tabelle 1 sind die relativen Größen derselben zusammengestellt, wobei die Breite von α_1 mit 1 bezeichnet ist. Tabelle 2 enthält die in der erwähnten Weise durch Multiplizieren mit der Maximalintensität — also direkt aus den Beobachtungen — ermittelten Intensitätszahlen für die gemessenen Linien mit Ausnahme der Funkenlinien. Die angegebenen Zahlen sind im allgemeinen als Mittelwerte aus drei Bestimmungen berechnet.

Tabelle 1. Relative Halbwertbreiten.

	l	η	α_1	β_1	β_3 u. β_4	β_2	γ_1
Ag	2,95	2,87	1,00	0,96	1,45	1,13	1,08
Pd	2,80	2,72	1,00	0,93	1,46	1,12	1,05
Rh			1,00	1,03	1,67	1,26	1,13
Mo			1,00	1,00	1,85	1,49	1,34

Tabelle 2. Beobachtete Intensitäten.

	l	η	α_1	α_2	β_1	β_3	β_4	β_2	γ_1
Ag	4,1	2,0	100	12	53	7,4	4,6	20,2	9,5
Pd	3,4	1,8	100	12	52	7,7	4,9	13,0	6,6
Rh			100	13	55	9,3	6,1	12,2	6,2
Mo			100	13	56	11,3	7,9	8,0	5,1

Um die Intensitätsverhältnisse zwischen den direkt von den Atomen emittierten Frequenzen zu ermitteln, hat man aus verschiedenen Gründen die beobachteten Werte zu korrigieren. Bei diesen weichen Linien ist nämlich besonders die Antikathodenabsorption von bedeutendem Einfluß, und ganz speziell ist diese Einwirkung groß, wenn zwischen zwei Linien eine Absorptionskante des Antikathodenmaterials befindlich ist, was zwischen den Linien β_2 und γ_1 der Fall ist. Weiter ist das zwischen Linien mit verschiedenen Anregungsspannungen gemessene Intensitätsverhältnis von der Spannung abhängig, was Korrektion fordert, und wenn das Reflexionsvermögen des Kristalls Wellenabhängigkeit hat, muß dies auch berücksichtigt werden. Außerdem hat man, um die wahren

Intensitätsverhältnisse zu ermitteln, wegen des Zusammenhangs zwischen der in die Kammer eintretenden Strahlungsenergie und der dadurch ausgelösten Anzahl von Entladungen zu korrigieren, wenigstens wenn die Linien einander nicht sehr nahe liegen. Wegen der Absorption in der als Bedeckung an dem Zählkammerspalt befindlichen Goldschlägerhaut habe ich in Ermanglung der Kenntnis der fraglichen Schichtdicke und Absorptionskoeffizienten keine Korrektion angebracht, die Einwirkung der übrigen erwähnten Fehlerquellen habe ich aber in folgender Weise zu schätzen gesucht.

Durch Einführung der Absorption in einen von Rosseland vorgeschlagenen Ausdruck für die Anzahl der aus der Antikathode austretenden Lichtquanten habe ich in einer früheren Mitteilung* eine Formel hergeleitet, welche die Spannungsabhängigkeit der Intensitäten einiger der gemessenen Linien bei nicht zu hohen Spannungen ziemlich gut wiedergibt. Diese Formel lautet

$$J = \mathrm{const}\,.\,E_\nu\,.\,\nu\,.\,e^{-\varkappa^2 V^2}\left[\frac{1}{V_0}\int\limits_{V_0}^{V} e^{\varkappa^2 z^2}\,dz - \int\limits_{V_0}^{V}\frac{1}{z}\,e^{\varkappa^2 z^2}\,dz\right],$$

oder in eine Reihe entwickelt:

$$J = \mathrm{const}\,E_\nu\,.\,\nu\,e^{-\varkappa^2 V^2}\left[\frac{V-V_0}{V_0} - \log\frac{V}{V_0} + \frac{\varkappa^2}{6\,V_0}(2\,V^3 - 3\,V^2\,V_0 + V_0^3) + \frac{\varkappa^4}{40\,V_0}(4\,V^5 - 5\,V^4\,V_0 + V_0^5) + \cdots\right].$$

V_0 ist die Anregungsspannung der fraglichen Linie. $\varkappa^2$ ist gleich μ/b, wo b die Thomson-Whiddingtonsche Konstante bedeutet und E_ν ein Faktor ist, welcher gemäß den Bohrschen Vorstellungen die relative Wahrscheinlichkeit der Elektronenübergänge, bei welchen die Strahlung der Frequenz ν emittiert wird, angibt. Die Aufgabe der Messungen ist also,. die relative Größe dieses Faktors bei den verschiedenen Linien zu bestimmen. Mit der Kenntnis von V_0 und $\varkappa^2$ für die verschiedenen Linien dürfte man also wegen der Antikathodenabsorption und der verschiedenen Anregungsspannungen korrigieren können. V_0 kann man aus den bekannten Werten von ν/R für die verschiedenen L-Niveaus berechnen; eine Schwierigkeit ist aber die unvollständige Kenntnis von μ, dem Absorptionskoeffizienten der Linie im Antikathodenmaterial, was eine große Unsicherheit im Werte von $\varkappa^2$ bewirkt. In meiner vorher erwähnten Mitteilung über die Spannungsabhängigkeit der Linienintensität gibt die oben geschriebene

* ZS. f. Phys. **43**, 845, 1927.

Formel für $\frac{\mu}{\varrho} = 650$ ziemlich gut den Intensitätsverlauf der Linie Ag $L\alpha_1$ wieder. Dieser Wert ist einer Berechnung der übrigen erforderlichen Absorptionskoeffizienten der Antikathodenmaterialien zugrunde gelegt, welche Berechnung mit Hilfe der Formel $\mu = \text{const}.\, N^4 \lambda^{2,8}$ ermöglicht wurde. Für die sprungweise erfolgende Veränderung dieser Koeffizienten an der L_{III}-Kante habe ich den von Kellström* gefundenen Betrag 3,17 verwendet.

Für die Wellenlängenabhängigkeit des reflektierten Bruchteils einer auf den Kristall auffallenden monochromatischen Strahlung hat W. L. Bragg den Ausdruck $\text{const} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{\sin 2\varphi} \cdot \frac{\lambda^3}{\lambda^x}$ hergeleitet, wo λ^x die Veränderung des Absorptionskoeffizienten des fraglichen Kristalls mit der Wellenlänge angibt. Bei verschiedenen Kristallen hat der Exponent x verschiedene Werte, die experimentell nur für Kalkspat und Steinsalz bestimmt sind. Da keine Messungen des Exponenten für Quarz vorliegen, habe ich die Annahme gemacht, daß $x = 3$ sei, wodurch λ in direkter Form aus dem Reflexionskoeffizienten verschwindet. Den so vereinfachten Reflexionskoeffizienten habe ich bei der fraglichen Korrektion benutzt.

Es wird auch eine Unsicherheit durch die mangelnde Kenntnis der Vorgänge in der Geigerkammer eingeführt. Die empfindliche Spitze war bei den Messungen gegen den Spalt gerichtet und befand sich ungefähr 6 mm davon entfernt in der mit atmosphärischer Luft gefüllten Kammer. Röntgenstrahlung der fraglichen Härte wird in einer Schicht von etwa 20 bis 70 cm in Luft zur Hälfte absorbiert. Im empfindlichen Gebiet der Spitze wurde also nur ein kleiner Bruchteil der einfallenden Intensität vernichtet. Man dürfte jedoch zu der Annahme berechtigt sein, daß die beobachteten Elektrometerausschläge relative Maße der in diesem Gebiet absorbierten Energiemengen sind, und man kann für diese absorbierte Energie das Produkt aus der in die Zählkammer einfallenden Linienintensität und deren Absorptionskoeffizienten in Luft, μ', als ein Maß ansehen.

Mit diesen oben gemachten Voraussetzungen sind die in Tabelle 2 enthaltenen nichtkorrigierten Intensitäten für die verschiedenen Linien relative Maße des Ausdrucks

$$E_\nu \mu' \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{\lambda \sin 2\varphi} e^{-\varkappa^2 V^2} \left[\frac{V - V_0}{V_0} - \log \frac{V}{V_0} + \frac{\varkappa^2}{6 V_0} (2 V^3 - 3 V^2 V_0 + V_0^3) + \frac{\varkappa^4}{40 V_0} (4 V^5 - 5 V^4 V_0 + V_0^5) \ldots \right].$$

* ZS. f. Phys. **44**, 269, 1927.

Werden die hier mit E_ν multiplizierten Faktoren bei den verschiedenen Linien berechnet und die beobachteten Intensitätszahlen in Tabelle 2 durch diese Produkte dividiert, so erhält man die in Tabelle 3 enthaltenen relativen Werte von E_ν, wobei diese Größe für die Linie $L\alpha_1$ stets gleich 100 gesetzt wird. Auf Grund der unsicheren Voraussetzungen bei ihrer Berechnung können jedoch diese Schlußwerte keine größere Genauigkeit beanspruchen.

Tabelle 3. Korrigierte Intensitäten.

	l	η	α_1	α_2	β_1	β_3	β_4	β_2	γ_1
Ag	4,1	2,2	100	12	59	9,4	5,8	21	12,0
Pd	3,4	2,0	100	12	59	10,0	6,4	13,3	8,5
Rh	—	—	100	13	61	12,1	7,9	12,6	7,7
Mo	—	—	100	13	62	14,2	9,9	8,0	6,8

Diese gefundenen Intensitäten werde ich so mit den theoretischen Voraussagen über sie vergleichen. Auf Grund der Analogie zwischen den Röntgenspektren und der Feinstruktur im Wasserstoffspektrum hat Wentzel* mit Hilfe der neuen Quantenmechanik die relativen Intensitäten der zu den verschiedenen L-Unterniveaus gehörigen Linien berechnet. Die so berechneten Zahlen gelten jedoch nicht für die einzelnen Linien, sondern für die gesamten Intensitäten von Linien, die zusammen ein Dublett bilden, also $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$, $l + \eta$, $\beta_3 + \beta_4$, $\beta_2 + \gamma_1$. Ein Vergleich zwischen diesen theoretisch berechneten und den hier experimentell gefundenen Intensitäten nebst den früher von mir bei W ** und von Allison*** bei Th gefundenen Werten ist in Tabelle 4 gegeben. Wie aus der Tabelle

Tabelle 4.

Linie	Übergang	Berechnete Intensität	Beobachtete Intensitäten					
			Ag	Pd	Rh	Mo	W	Th
$\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1$	$3_3 \rightarrow 2_2$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$l + \eta$	$3_1 \rightarrow 2_2$	0,02	0,04	0,03	—	—	0,03	0,03
$\beta_3 + \beta_4$	$3_2 \rightarrow 2_1$	0,21	0,09	0,10	0,12	0,14	0,08	0,03
$\beta_2 + \gamma_1$	$4_3 \rightarrow 2_2$	0,43	0,19	0,13	0,12	0,09	0,18	0,23

ersichtlich ist, liefern Wentzels berechnete Zahlen die allgemeine Abstufung der Intensitäten in groben Zügen. Der Grund der Schwächung des Dubletts β_2, γ_1 mit fallender Ordnungszahl ist natürlich die immer mehr unvollständige Elektronenbesetzung der $N_{IV,V}$-Niveaus. Weniger

* Die Naturwissensch. **14**, 621, 1926.

** ZS. f. Phys. **36**, 426, 1926.

*** Phys. Rev. **30**, 245, 1927.

nahe liegt die Erklärung der Steigerung des Dubletts β_3, β_4 mit fallender Ordnungszahl. Wentzel hat den Gedanken ausgesprochen, daß das Vorkommen von strahlungslosen Elektronenübergängen (Klein-Rosseland) die Ursache der Nichtübereinstimmung zwischen den theoretisch berechneten und den experimentell gefundenen Röntgenintensitäten sein könnte. Infolge dieser Prozesse, deren Häufigkeit sowohl für die verschiedenen Röntgenterme als auch an verschiedenen Elementen verschieden sein würde, würde vielleicht auch eine Erklärung für die gefundene Steigerung der Strahlungsenergie von $\beta_3 + \beta_4$ mit fallender Ordnungszahl gegeben werden können. Jedenfalls scheint festgestellt zu sein, daß die Intensität dieses Dubletts im Verhältnis zu $\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1$ bei den verschiedenen Elementen verschieden stark ist, da außerdem Allison bei Th den Wert 0,03 gefunden hat, während ich bei W 0,08 ermittelt habe, was auch mit einer früheren Bestimmung von Allison und Armstrong* übereinstimmt.

Betreffs der Intensitätsverhältnisse zwischen Linien, die zusammen ein Dublett bilden, habe ich früher die Nichtübereinstimmung von $L\beta_3$ und β_4 mit den Burger-Dorgeloschen Summenregeln bei diesen Metallen mitgeteilt. Wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist, scheint auch für diese

Tabelle 5.

Dublett	Berechnete Intensität	Beobachtete Intensitätsverhältnisse			
		Ag	Pd	Rh	Mo
$\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1$	9 : 1 : 5	9 : 1, 1 : 5,3	9 : 1, 1 : 5,3	9 : 1, 2 : 5,5	9 : 1, 2 : 5,6
$l : \eta$	2 : 1	2 : 1,1	2 : 1,2	—	—
$\beta_2 : \gamma_1$	2 : 1	2 : 1,1	2 : 1,3	2 : 1,2	2 : 1,7

Metalle festgestellt zu sein, daß sowohl das „zusammengesetzte Dublett" α_1, α_2, β_1 als auch l, η den Summenregeln gehorchen, was früher von mir bei W und Pt und von Allison bei Th gefunden ist. Wenn wegen der Absorption in der als Spaltbedeckung dienenden Goldschlägerhaut korrigiert wäre, würden die kürzerwelligen Komponenten β_1 und η im Verhältnis zu den anderen Linien etwas schwächer als die in der Tabelle 5 dafür angegebenen Zahlen erhalten werden, was bessere Übereinstimmung mit den Summenregeln bewirken würde.

Das Dublett β_2, γ_1 dagegen dürfte wahrscheinlich nur für Ag den Summenregeln gehorchen. Besonders für Mo ist die Abweichung augen-

* In einer in Phys. Rev. **26**, 714, 1925 veröffentlichten Untersuchung über die L-Linien an W haben Allison und Armstrong die Werte 15,0 und 7,7 für die Intensitäten von $L\beta_3$ und β_4 in Prozenten von β_1 gefunden. Weil festgestellt ist, daß $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1$ gleich 9 : 1 : 5 ist, gibt diese Messung $\beta_3 + \beta_4 = 7{,}6$, wenn $\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1$ gleich 100 gesetzt wird.

fällig. Früher habe ich einige für Antikathodenabsorption nichtkorrigierte Messungen über das Intensitätsverhältnis dieses Dubletts auch an den Metallen 48 Cd — 51 Sb veröffentlicht*. Wenn man diese Messungen, welche bei den erwähnten Metallen $\beta_2:\gamma_1$ im Durchschnitt gleich 2,2 : 2 gaben, wegen Antikathodenabsorption korrigiert, wird innerhalb der Fehlergrenzen ziemlich gute Übereinstimmung mit den Regeln erhalten, was auch bei W und Th der Fall ist. Die Nichtübereinstimmung bei den Metallen innerhalb der Pd-Gruppe beruht sicher auch auf der unvollständigen Elektronenbesetzung der $N_{IV,V}$-Niveaus. Übrigens ist in der letzten Zeit darauf hingewiesen, daß eine strenge Analogie zwischen Röntgen- und Alkalispektren gar nicht immer erwartet werden kann**. Besonders wenn das Atom eine innere unvollständige Schale enthält, was bei den fraglichen Metallen der Fall ist, geht die Analogie verloren, und eine höhere Termmultiplizität, die sich von Element zu Element ändert, macht sich geltend. Die beobachtete Verbreiterung der Linien β_2 und γ_1 bei Rh und Mo dürfte also durch eine Aufspaltung in Satelliten verursacht sein.

* ZS. f. Phys. **41**, 221, 1927.

** P. H. van der Tuuk, ZS. f. Phys. **44**, 737, 1927.

Einfluß von Form und Polarität der Moleküle auf das Röntgenspektrum von Flüssigkeiten.

2. Teil.

Über das Auftreten von zwei intensiven amorphen Ringen bei Substanzen, deren Molekül mehrere gleiche Gruppen oder Teile enthält*.

Von **J. R. Katz** und **J. Selman** in Amsterdam.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1927.)

Im Röntgenspektrogramm der meisten Flüssigkeiten tritt nur ein einziger intensiver „amorpher Ring“ auf. Dessen Zusammenhang mit dem mittleren Abstand der Zentra der Moleküle wurde im ersten Teile dieser Abhandlung studiert. Es treten aber in manchen Fällen zwei solche Ringe im Diagramm auf; und zwar hängt das Vorkommen eines solchen Spektrums offenbar von einer bestimmten Form bzw. Struktur des Moleküls ab. In dieser zweiten Abhandlung wurde das Röntgenspektrum einer ersten Gruppe solcher Substanzen studiert; auch die Änderungen des Röntgenspektrums bei der Polymerisierung wurden dabei untersucht. Jedenfalls ist die Form der Moleküle — und deren Aufbau aus Teilen und Gruppen — ebenso wichtig für die Theorie der Flüssigkeitsspektra wie die Größe des Molekularvolumens der Flüssigkeit. Möglicherweise deuten diese mehrfachen Flüssigkeitsinterferenzen darauf hin, daß die Moleküle in diesen Flüssigkeiten zum größten Teil in sehr kleinen Gruppen liegen, innerhalb derer eine gewisse Parallelität bzw. Gruppierung der Moleküle besteht.

§ 1. Bildet nur der mittlere Abstand der Zentra der Moleküle oder auch der mittlere Abstand zwischen ähnlichen Teilen der Moleküle eine Identitätsperiode? Im ersten Teil dieser Abhandlung hat der eine von uns** eine größere Reihe von Flüssigkeiten beschrieben, bei denen nur ein einziger intensiver „amorpher Ring“ im Diagramm auftritt. Der Durchmesser desselben läßt sich — im Falle die Form der Moleküle der Kugelform genügend nahe kommt — aus dem mittleren Abstande der Zentra der Moleküle berechnen.

Gibt es aber nicht noch eine andere Identitätsperiode in Flüssigkeiten, als den mittleren Abstand der Zentra zweier Moleküle? Könnten

* Kurz vorgetragen am 25. Mai 1927 auf dem Kolloquium von Prof. P. Ehrenfest in Leiden und am 12. Juni 1927 vor der I. Hauptversammlung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft in Essen. Referat des letzteren Vortrages im Juni-Heft der Zeitschrift „Kautschuk“ **2**, 215, 1927.

** J. R. Katz, ZS. f. Phys. **45**, 97, 1927. Dort ist auf S. 109 in Fußnote 3 ein sinnstörender Druckfehler zu berichtigen; es ist zu lesen Diäthylamin statt Dimethylamin; auf S. 104 und 105 ist für den a-Wert von n-Amylamin zu lesen $a = 5{,}5_5$.



nicht die schwachen peripheren Kreise, die in vielen Flüssigkeitsdiagrammen nachgewiesen worden sind*, in gewissen Fällen dem mittleren Abstande der sich berührenden Teile zweier benachbarter Moleküle entsprechen? Manches — z. B. die Größe dieser Interferenzkreise im Falle des Trikresylphosphats (siehe unten) — scheint für diese Annahme zu sprechen. Da aber auch andere Erklärungen für das Auftreten solcher peripheren Interferenzen bestehen — sie werden z. B. auch beim flüssigen Quecksilber gefunden**, dessen Moleküle bloß aus einem Atom bestehen; sie sind auch aus der Verteilung der Mittelpunkte der Moleküle abgeleitet worden*** —, kann man deren Lage zurzeit nicht mit genügender Sicherheit als Stütze für diese Auffassung anführen.

Wir werden daher besondere Substanzen wählen müssen, um diese Frage näher zu beleuchten, und zwar schienen uns solche besonders geeignet, bei denen die Peripherie des Moleküls von gewissen gleichen Gruppen oder Teilen gebildet wird. Hier könnten dann sowohl der mittlere Abstand der Zentra zweier Moleküle wie der mittlere Abstand zwischen den genannten gleichen Teilen zweier benachbarter Moleküle eine Identitätsperiode bilden. Als solche Substanzen haben wir untersucht:

a) Substanzen, bei denen ein zentrales Atom drei oder vier gleiche Seitenketten trägt.

b) Benzol- oder Pyridinringe, an denen drei gleiche Seitenketten sitzen.

c) Geschlossene Kohlenstoffringe mit vielen Kohlenstoffatomen (z. B. mit fünfzehn Kohlenstoffatomen); hier wird einmal die Kohlenstoffkette, andererseits das ganze Molekül als Einheit auftreten können.

d) Polymerisierte Substanzen, soweit dieselben wirklich amorph sind; hier besteht das Molekül aus der Verbindung einer größeren Anzahl von gleichen Einheiten (sogenannten Grundkörpern).

In allen diesen Fällen haben wir nun tatsächlich eine neue Erscheinung beobachtet: das Röntgenspektrum besteht aus zwei intensiven „amorphen Ringen“ statt eines, wobei die Größe des inneren Ringes annähernd mit dem mittleren Abstande der Zentra der Moleküle übereinstimmt (soweit das Molekül genügend kugelförmig), die Größe des äußeren Ringes mit der einer Flüssigkeit, deren Moleküle möglichst ähnlich zusammengesetzt sind wie die einzelnen peripheren Gruppen des Moleküls. Zwischen den beiden Ringen liegt eine diffuse Schwärzung der Platte.

* Siehe über die peripheren Interferenzen des Flüssigkeitsdiagramms z. B. W. H. Keesom und J. de Smedt, Proc. Amsterdam **25**, 118, 1922 und **26**, 112 1923; J. A. Prins, Physica **6**, 315, 1926.

** J. A. Prins, Physica **6**, 315, 1926.

*** F. Zernike und J. A. Prins, ZS. f. Phys. **41**, 184, 1927.



Wir werden diese Erscheinung in der vorliegenden Abhandlung eingehend beschreiben.

§ 2. Versuchstechnik. Es zeigte sich, daß die beiden Ringe um so schmäler und um so besser differenziert ausfallen, je schmäler und besser parallel das Bündel monochromatischer Röntgenstrahlen, mit der die Substanz bestrahlt wird. Während wir anfänglich noch zylindrische Blenden von 60 mm Länge und 1,5 mm Bohrung gebraucht haben, haben wir für alle späteren Versuche nur Bohrungen von 0,7 bis 1,0 mm Durchmesser bei 60 mm Länge verwendet. Die längere Beleuchtungszeit ist zwar ein Nachteil, fällt aber der viel größeren Klarheit der Bilder gegenüber nicht ins Gewicht.

Zweitens stellte es sich als notwendig heraus, den Primärstrahl auf einem fortklappbaren Bleiplättchen aufzufangen, damit nicht Interferenzkreise von kleinem Durchmesser — die inneren Ringe sind oft solche — schlecht zu vermessen sind, weil sie mit der zentralen Schwärzung verschmolzen sind. Bei richtiger Anwendung des Bleiplättchens tritt fast keine zentrale Schwärzung auf, und die Bilder zeigen auffallend wenig Schleier.

Sonst war die Versuchstechnik die gleiche, wie in der ersten Abhandlung beschrieben.

§ 3. Substanzen, in denen ein zentrales Atom drei oder vier gleiche Seitenketten trägt.

a) Tertiäre Amine; ein Stickstoffatom trägt drei Kohlenwasserstoffreste R. Die Substanz hat daher die nebenstehende Zusammensetzung. Wahrscheinlich liegen die drei Valenzen nicht in einer Ebene.

```
    R
    |
    N
   / \
  R   R
```

Es wurden die folgenden Werte gefunden, alles in Ångström-Einheiten (a berechnet aus dem Durchmesser des Interferenzringes, b aus dem Molekularvolumen; für die Formeln siehe den ersten Teil dieser Abhandlung). Die Unsicherheit in den Zahlen beträgt etwas mehr als bei einem Ring (wegen der diffusen Schwärzung zwischen den beiden Ringen).

Substanz	a	b
Tripropylamin ($R = CH_3 . CH_2 . CH_2 —$)	$a_1 = 7{,}9^5$ $a_2 = 5{,}2$	$b = 7{,}6$
Propylalkohol	$a = 5{,}3$	
Tri-n-butylamin ($R = CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 —$)	$a_1 = 9{,}6^5$ $a_2 = 5{,}5^5$	$b = 8{,}2$
n-Butylalkohol	$a = 5{,}4$	
Triisobutylamin ($R = {CH_3 \atop CH_3}{>}CH . CH_2 —$)	$a_1 = 8{,}5^5$ $a_2 = 5{,}5^5$	$b = 8{,}2$
Isobutylalkohol	$a = 5{,}7$	
Triisoamylamin ($R = {CH_3 \atop CH_3}{>}CH . CH_2 . CH_2 —$)	$a_1 = 10{,}5$ $a_2 = 5{,}9$	$b = 9{,}7^5$
Isoamylalkohol	$a = 6{,}0$	

Zur Ausbildung des zweiten Ringes ist hier offenbar eine gewisse Länge der Seitenketten notwendig. Bei Triäthylamin* besteht nämlich nur der Ring, dessen a annähernd mit b übereinstimmt ($a = 7{,}0$, $b = 6{,}9$). Um diesen Ring herum besteht aber ein diffus geschwärzter Hof, dessen Rand ein a von ungefähr 4,3 hat. Die Begrenzung dieses Hofes ist nicht so scharf wie in gewissen anderen Fällen (z. B. bei o-Xylol), aber doch noch ziemlich scharf. Möglicherweise bildet dieser diffus geschwärzte Hof die Vorstufe eines zweiten Kreises. Es ist ja in allen oben angeführten Fällen der Raum zwischen den beiden Kreisen diffus geschwärzt; und wir fanden überdies eine Analogie bei den Benzolderivaten, welche mehrere Methylgruppen als Seitenketten haben: Bei einer CH_3-Gruppe als Seitenkette findet man einen Hof, bei zwei einen scharf begrenzten Hof**, bei drei bestehen zwei Kreise vom gleichen Typus wie die obigen (siehe unten in § 4). Doch bleibt der Fall Triäthylamin aus mehreren Gründen bemerkenswert.

b) Orthoester. Ein zentrales Atom (C, B, P, Si) trägt drei bzw. vier gleiche Oxyalkylgruppen als Seitenketten, je nach der Wertigkeit des zentralen Atoms. Hier genügen auch die kurzen Seitenketten, um zwei Ringe zu bilden. Oxyalkyl hat da einen anderen Einfluß als Alkyl, eine recht bemerkenswerte Tatsache.

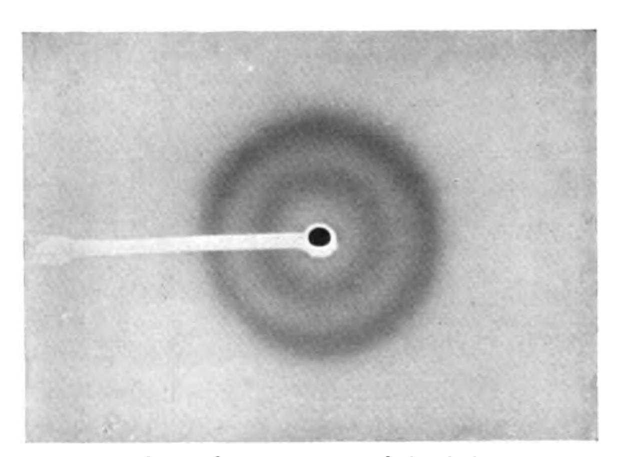


Fig. 1. **Orthoameisensaures Isobutyl*****.

* Siehe ZS. f. Phys. **45**, 109, 1927.

** Beim m-Xylol liegt vielleicht schon ein äußerer Ring vor.

*** In Fig. 1 — wie in den beiden anderen Figuren — ist auf dem abgebildeten Röntgendiagramm der Schatten des oben im Text besprochenen Bleiplättchens sichtbar.

α) Orthoameisensaure Ester $H—C(OR)_2—OR$ (Strukturformel: H—C—OR, mit je einem OR oben und unten am C)

R = Äthyl $CH_3.CH_2$— . . . . $\begin{cases} a_1 = 8{,}7 \\ a_2 = 4{,}9 \end{cases}$ $a_2 = 7{,}3$

Äthylalkohol . . . . $a = 5{,}0$

R = Isobutyl $\frac{CH_3}{CH_3}>CH.CH_2$— . . . . . . $\begin{cases} a_1 = 10{,}0 \\ a_2 = 5{,}8^5 \end{cases}$ $b = 8{,}6$

Isobutylalkohol . . . . $a = 5{,}7$

R = Isoamyl $\frac{CH_3}{CH_3}>CH.CH_2.CH_2$— . . . . $\begin{cases} a_2 = 11{,}0^5 \\ a_2 = 5{,}7 \end{cases}$ $b = 8{,}9^5$

Isoamylalkohol . . . . $a = 6{,}0$

β) Orthokohlensaures Äthyl $H_5C_2O—C(OC_2H_5)_2—OC_2H_5$ $\begin{cases} a_1 = 7{,}9 \\ a_2 = 5{,}0 \end{cases}$ $b = 7{,}9$

Äthylalkohol . . . . $a = 5{,}0$

γ) Orthokieselsaure Ester RO—Si—OR (mit je einem OR oben und unten am Si)

R = Methyl CH_3 . . . . $\begin{cases} a_1 = 7{,}3 \\ a_2 = 4{,}3 \end{cases}$ $b = 6{,}9^5$

Methylalkohol . . . . $a = 4{,}5$

R = Äthyl $CH_3.CH_2$ . . . . $\begin{cases} a_1 = 8{,}8 \\ a_2 = 4{,}7 \end{cases}$ $b = 8{,}0^5$

Äthylalkohol . . . . $a = 5{,}0$

δ) Orthoborsaure Ester RO/B\OR (mit OR oben am B)

R = Methyl CH_3— . . . . $\begin{cases} a_1 = 7{,}3 \\ a_2 = 4{,}3 \end{cases}$ $b = 6{,}4$

Methylalkohol . . . . $a = 4{,}5$

R = Äthyl $CH_3.CH_2$— . . . . $\begin{cases} a_1 = 8{,}4 \\ a_2 = 4{,}8 \end{cases}$ $b = 7{,}3^5$

Äthylalkohol . . . . $a = 5{,}0$

R = Isobutyl $\frac{CH_3}{CH_3}>CH.CH_2$— . . . . . . $\begin{cases} a_1 = 11{,}1 \\ a_2 = 5.7 \end{cases}$ $b = 8{,}5^6$

Isobutylalkohol . . . . $a = 5{,}7$

ε) Phosphorsaure Ester RO—P(=O)(—OR)—OR

R = Äthyl $CH_3.CH_2$—	$a_1 = 7{,}7^5$ $a_2 = 4{,}7^5$	$b = 7{,}3^5$
Äthylalkohol	$a = 5{,}0$	
R = Kresyl $OC_6H_4.CH_3$—*	$a_1 = 9{,}6$ $a_2 = 6{,}2$ $a_3 = 4{,}5$	$b = 9{,}1$
Toluol	$a = 6{,}0$	
Methylalkohol	$a = 4{,}5$	

Zusammenfassend können wir sagen, daß der *a*-Wert des inneren Ringes annähernd mit dem *b*-Wert übereinstimmt, wenigstens bei den kleineren Seitenketten, wo das Molekül noch nahezu kugelförmig ist. Fast immer ist *a* deutlich größer als *b* (5 %, bei langen Ketten zuweilen bedeutend mehr); daß der *a*-Wert des äußeren Ringes nahezu übereinstimmt mit dem derjenigen Flüssigkeit, welche in ihrer Zusammensetzung den Seitenketten am nächsten kommt. Hätten wir statt dem der Alkohole den *a*-Wert von anderen einfachen Alkylverbindungen angegeben, hätten wir ein ganz ähnliches Ergebnis bekommen, wie die folgende Tabelle belegen mag.

Methyl		Äthyl		Propyl	
Methylalkohol .	4,5	Äthylalkohol . .	5,0	Propylalkohol . .	5,3
Ameisensäure . .	4,5	Acetaldehyd . . .	4,8	Propylaldehyd . .	5,4
		Essigsäure . . .	5,1	Propionsäure . . .	5,3

n-Butyl		Isobutyl		Isoamyl	
Butylalkohol . .	5,4	Isobutylalkohol . .	5,7	Isoamylalkohol . .	6,0
Butylaldehyd .	5,5	Isobutylaldehyd .	$5{,}8_5$	Isovaleraldehyd .	6,0
Buttersäure . .	5,6			Isovaleriansäure .	$6{,}1_5$

Der *a*-Wert derjenigen Flüssigkeit, welche in ihrer Zusammensetzung den Seitenketten am nächsten kommt, ist daher eine ziemlich gut definierte Größe, die von der Länge und der Verzweigung der Kohlenstoffkette des Alkyls abhängt. Daß so große Übereinstimmung bei Derivaten des gleichen Alkyls besteht, bildet ein bemerkenswertes Ergebnis der Versuche. Zu bemerken ist dabei, daß diese Werte wahr-

* Siehe ZS. f. Phys. **45**, 109, 1927. Gemisch der drei Isomeren. Die beiden äußeren Ringe sehen ähnlich wie Kristallinterferenzen aus (fast linienförmig), oder wie periphere Kreise eines gewöhnlichen amorphen Diagramms. Der ganze Raum zwischen dem innersten und dem äußersten Ring ist diffus geschwärzt. Vielleicht nicht direkt vergleichbar.

scheinlich dem mittleren Abstande in der Richtung zur Kettenlänge entsprechen.

Interessant sind nun die relativen Intensitäten der beiden Ringe. Große Vorsicht ist hier notwendig, da je nach dem Härtegrad des Negativs (abhängig von Beleuchtungsintensität und Entwicklung) die relative Intensität verschieden ausfallen kann. Bei dem Versuch, diese Schwierigkeit zu berücksichtigen, fanden wir vorläufig in den vorliegenden Negativen:

1. Je schwerer das zentrale Atom, um so größer (ceteris paribus) die relative Intensität des inneren Ringes (z. B. borsaures Äthyl und phosphorsaures Äthyl, orthokohlensaures Äthyl und orthokieselsaures Äthyl).

2. Je schwerer (ceteris paribus) die Seitenketten oder je zahlreicher dieselben, um so größer ist die relative Intensität des äußeren Ringes (z. B. borsaures Methyl und borsaures Isobutyl, orthoameisensaures Äthyl und orthoameisensaures Isoamyl, Tripopylamin und Triisoamylamin; orthoameisensaures Äthyl und orthokohlensaures Äthyl).

Diese Intensitätsverhältnisse könnten eine wertvolle Stütze geben für die Theorie, daß der innere Ring dem mittleren Abstande der Zentra der Moleküle, der äußere demjenigen der Seitenketten entspricht. Denn nach dieser Theorie wären eben die oben angegebenen Intensitätsverhältnisse zu erwarten. Wir untersuchen deswegen diesen Punkt weiter.

Ist das zentrale Atom ein leichtes (B, N, C), so war in unseren Negativen bei den Methyl- bis Äthylverbindungen die Intensität beider Ringe von ähnlicher Größenordnung; bei den Isoamylverbindungen war der äußere Ring bedeutend intensiver.

§ 4. Benzol- und Pyridinringe mit drei gleichen Seitenketten. Es standen uns hier zur Verfügung:

Trimethylbenzol 1, 2, 3	$a_1 = 7{,}2^{6}$ $a_2 = 4{,}4^{6}$	$b = 6{,}9$
„ 1, 3, 4	$a_1 = 7{,}1$ $a_2 = 4{,}5$	$b = 6{,}9$
„ 1, 3, 5	$a_1 = 7{,}6$ $a_2 = 4{,}7$	$b = 6{,}9$
Triäthylbenzol (Gemisch der drei Isomeren)	$a_1 = 8{,}8$ $a_2 = 5{,}0$	$b = 7{,}6$
Trimethylpyridin 1, 3, 5	$a_1 = 7{,}5$ $a_2 = 4{,}5^{5}$	$b = 6{,}9^{6}$

Das Ergebnis ist ganz ähnlich wie bei den Substanzen der vorigen Kategorie, auch die Intensitätsverhältnisse. Beim Triäthylbenzol war nämlich in unseren Negativen die relative Intensität des äußeren Ringes



größer als bei den Trimethylbenzolen. Bei den Methylverbindungen war die Intensität beider Ringe von ähnlicher Größenordnung.

§ 5. Kohlenstoffringe mit vielen Kohlenstoffatomen. Prof. L. Ruzicka* hatte die Freundlichkeit, uns vier von ihm hergestellte Flüssigkeiten, deren Molekül einen Ring von 15 Kohlenstoffatomen enthält, zur Verfügung zu stellen. Alle diese vier Substanzen tragen eine Methylgruppe als Seitenkette, haben sonst nur kleine Differenzen in der Zusammensetzung (eine doppelte Bindung, eine Sauerstoffgruppe usw.). Wo das Molekül so groß ist, werden diese Differenzen nicht schwer ins Gewicht fallen. Tatsächlich findet man, daß sie nahezu das gleiche Röntgenspektrum aufweisen. Als Beispiele der Zusammensetzung mögen die Formeln des Methylcyclopentadecans und des Muscons (β-Methylcyclopentadecanon) hier abgedruckt werden.

Methylcyclopentadecan

Muscon (β-Methylcyclopentadecanon)

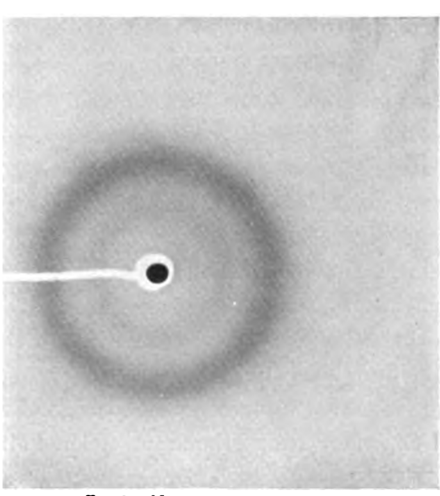


Fig. 2. Muscon.

* Vgl. L. Ruzicka, Helv. Chim. Acta **9**, 1000, 1926.

Wir haben gefunden:

Methylcyclopentadecan	$a_1 = 9{,}6$ $a_2 = 5{,}6$	$b = 8{,}5$
Muscon	$a_1 = 9{,}7$ $a_2 = 5{,}5^5$	$b = 8{,}4^5$
Methylcyclopentadecanon*	$a_1 = 9{,}6$ $a_2 = 5{,}6$	$b = 8{,}1^5$
Methylcyclopentadecen**	$a_1 = 9{,}2$ $a_2 = 5{,}6$	$b = 8{,}4^5$

Bei allen unseren Negativen dieser Substanzen war der äußere Ring bedeutend intensiver als der innere; bei den vier Substanzen war die relative Intensität der beiden Ringe annähernd die gleiche. Es scheint daher der Abstand von Kette zu Kette viel häufiger eine Identitätsperiode zu geben als der Abstand von Mittelpunkt zu Mittelpunkt, soweit nicht eine andere Erklärung (s. § 7) zu wählen ist. Besonders auffällig ist der Wert von a_2: derselbe Wert $5{,}5^5$ wie bei langen unverzweigten Kohlenstoffketten von wenigstens vier Kohlenstoffatomen. So große Ringe könnten stellenweise ziemlich gerade Kohlenstoffketten haben und sind vielleicht auch wenig starr. Hier bildet die Kette den peripheren Teil des Moleküls, der Ring das ganze Molekül. Eben hier ist es daher möglich, genau zu prüfen, ob der Wert von a mit dem einer Flüssigkeit übereinstimmt, deren Moleküle gleich gebaut sind wie die peripheren Teile des großen Moleküls. Und eben in diesem Falle wird nun eine genaue Übereinstimmung gefunden.

Die Untersuchung der Röntgeninterferenzen der anderen großen Kohlenstoffringe wird von uns zurzeit weitergeführt.

§ 6. Polymerisierte Substanzen. Soweit dieselben glasartig oder harzartig sind und keine Zeichen von Kristallinität aufweisen, sind sie unterkühlten Flüssigkeiten gleichzustellen. Sie müssen ein Molekül haben, das aus mehreren bis vielen einfachen Molekülen aufgebaut ist: es liegt daher ein Molekül vor, in dem gleiche Gruppen sich regelmäßig wiederholen.

Auch hier tritt nun in vielen Fällen ein Diagramm auf, das zwei breite, anscheinend „amorphe“ Ringe aufweist. Ebenso, wie bei den vorher erwähnten Substanzen die relative Intensität der beiden Interferenzen erheblich schwankt, so auch hier; in manchen Fällen ist der innere Ring intensiv, in anderen schwach oder eventuell nicht nachweisbar. Der äußere Ring stimmt in vielen Fällen genau mit dem der

* Methylgruppe in δ-Stellung, sonst wie Muscon.

** Die Doppelbindung sitzt zwischen dem C-Atom, das die Methylgruppe trägt, und dem nächsten C-Atom des Ringes.

nichtpolymerisierten Substanz überein*, einmal im Durchmesser, andererseits im Habitus (Schärfe der Begrenzung, eventuell Anwesenheit eines scharf begrenzten diffus geschwärzten Hofes usw.). Fehlt der innere Ring und stimmt der äußere Ring bei Polymerisat und einfacher Flüssigkeit überein, so kann die paradoxe Situation eintreten, daß beide Substanzen anscheinend das gleiche Röntgenspektrum haben, trotz der größten Unterschiede in Flüchtigkeit, Konsistenz usw. Dieser Zustand liegt (wenigstens annähernd) z. B. bei Isopren und Kautschuk vor.

Bei den festen polymerisierten Substanzen besteht freilich eine gewisse Unsicherheit, welche bei den vorher erwähnten Flüssigkeiten nicht besteht, nämlich daß man nicht sicher weiß, ob sie nicht kristallinisch sind, bzw. zum Teil kristallinisch sind, und daß der innere Ring dann den Wert einer Kristallinterferenz haben könnte (Kriställchen sehr klein oder mit schlecht ausgebildetem Gitter). Diese Möglichkeit kann zurzeit noch nicht ausgeschlossen werden und macht die Bewertung des Röntgenspektrums der festen Polymerisate etwas unsicher, kommt aber bei den weiter unten zu besprechenden flüssigen Polymerisaten nicht in Betracht (während nun doch dieselben ähnliche zwei Ringe aufweisen, wie die festen Polymerisate). Wir sind übrigens zurzeit damit beschäftigt, diese Lücke durch weitere Versuche auszufüllen**. Wir führen unter diesem Vorbehalt einige Polymerisate mit zwei Ringen an***:

Substanz	
Flüssiges Styrol	$a = 5{,}9$
Polymerisiertes Styrol (Metastyrol)	$a_1 = 12{,}5$ $a_2 = 5{,}8$
Flüssiges Inden	$a = 6{,}5$
Polymerisiertes Inden (Parainden)	$a_1 = 12{,}4^5$ $a_2 = 6{,}3^5$
Flüssiges Cumaron	$a = 6{,}4$
Cumaronharz****	$a_1 = 12{,}7$ $a_2 = 6{,}1^5$
Flüssiges Isopren	$a = 6{,}0$
Kautschuk	$a = 6{,}0$

* J. R. Katz, ZS. f. physikal. Chem. **125**, 321, 1926.

** Besondere Vorsicht hat man solchen Polymerisaten gegenüber walten zu lassen, bei denen der Durchmesser des „amorphen Ringes“ sich bei der Polymerisierung ändert, oder wo um denselben herum ein oder zwei neue Interferenzen auftreten, z. B. beim W-Methylkautschuk (aus Dimethylbutadien), beim polymerisierten Methylenäthylmethylketon; siehe ZS. „Kautschuk“ **2**, 215, Juni 1927 und Chemiker-Ztg. **51**, 53, 1927.

*** Für eine ausführliche Behandlung der Änderungen des Röntgenspektrums bei der Polymerisierung siehe J. R. Katz, Kautschuk **2**, 215, Juni 1927.

**** Überdies sehr schwache Interferenz mit $a = \pm 12$ Å.-E.



Cumaron und Inden haben einen stark ausgeprägten schwarzen Hof mit ziemlich scharfer Begrenzung um ihren amorphen Ring; ein den Typus und der Größe nach ähnlicher Hof tritt um dem äußeren Ring der entsprechenden Polymerisate auf.

Sicher amorph sind die Paraaldehyde, flüssige Polymerisate der aliphatischen Aldehyde, die durch das Zusammentreten von drei Molekülen Aldehyd entstehen. Hier standen uns das Paraaldehyd des Acetaldehyds und das des Propylaldehyds zur Verfügung. Wir haben gefunden:

Paraldehyd . . . . $\begin{cases} a_1 = 7{,}5 & b = 6{,}8 \\ a_2 = 4{,}6 \end{cases}$ Acetaldehyd . $a = 4{,}8$
Methylalkohol . . . $a = 4{,}5$

Parapropylaldehyd $\begin{cases} a_1 = 9{,}1 & b = 7{,}6 \\ a_2 = 5{,}1 \end{cases}$ Propylaldehyd $a = 5{,}4$
Äthylalkohol . . . $a = 5{,}0$.

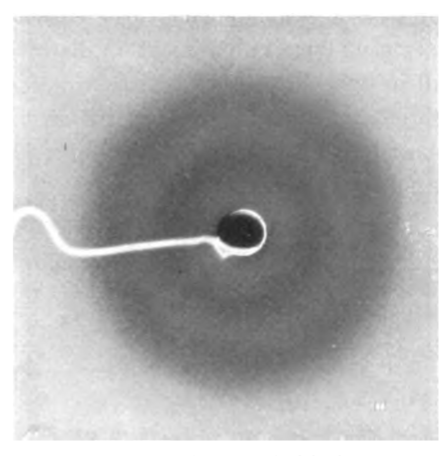


Fig. 3. Parapropylaldehyd.

Es stimmt daher der äußere Ring wiederum mit dem der nicht polymerisierten Substanz annähernd überein, der innere Ring mit dem mittleren Abstand der Moleküle. Für die Struktur der Paraaldehyde nimmt man Ringbildung an, z. B. beim Paraldehyd

```
 H          O          CH3
     > C /     \ C <
CH3     |          |     H
        O          O
          \  C  /
           /   \
          H    CH3
```

Beim Parapropylaldehyd wären statt der CH_3-Gruppen $CH_3 . CH_2$-Gruppen zu setzen. Darum wurde auch mit Methylalkohol und Äthylalkohol verglichen.

§ 7. Die Abweichungen zwischen a_1 und b. Bei kurzen Seitenketten besteht gute Übereinstimmung zwischen a_1 und b, bei langen Seitenketten ist a_1 oft ziemlich viel größer als b. Es ist freilich zu bedenken, daß nur bei kurzen Seitenketten die Form der Moleküle der Kugelform ähnlich sei; je länger die Seitenketten, um so stärker die Abweichungen sein müßten.

Auffällig ist, daß a_1 hier immer größer ist als b, während bei den Substanzen mit bloß einem Ring a immer kleiner als b war. Es fällt schwer, dafür jetzt schon eine sichere Erklärung zu bieten. Eine solche Abweichung wäre zu erklären, wenn die Seitenketten des einen Moleküls zwischen diejenige des anderen Moleküls eindringen würden, wodurch die Zentra einander nicht so nahe kommen würden, als es bei anderer Verteilung der Massen der Fall gewesen wäre. An die Möglichkeit, daß die Moleküle in Gruppen, z. B. wie Münzen in einer Geldrolle, liegen könnten (eventuell auch die einzelnen „Geldrollen“ innerhalb der Gruppe von Molekülen geordnet), muß gedacht werden. Die ausführliche Besprechung dieser Hypothesen wird besser bis zur dritten Abhandlung verschoben; bei den dort behandelten Substanzen liegen mehr durchsichtige Verhältnisse vor.

Es mag aber schon jetzt das Folgende kurz bemerkt sein: Die Tatsache, daß a_2 nahe Übereinstimmung zeigt mit dem a-Wert der Flüssigkeiten, deren Moleküle nahezu die gleiche Zusammensetzung haben wie die Seitenketten des Moleküls, läßt sich gleichfalls in zwei Arten deuten. Entweder diese Seitenketten sind an der Anhaftungsstelle — dem zentralen Atom — leicht beweglich; sie könnten sich dann ähnlich aneinander legen, wie in der Vergleichsflüssigkeit. Oder das zentrale Atom mit drei Seitenketten hat eine mehr oder weniger ausgesprochene Scheibchenform und a_2 könnte den Abstand der Zentra der Scheibchen senkrecht zur Fläche, a_1 deren Abstand in einer anderen Richtung darstellen (oder a_1 könnte den mittleren Abstand der nicht in Gruppen liegenden Moleküle darstellen). Der eine mittlere Abstand der Zentra der Moleküle hätte sich eventuell in zwei Parameter gespalten. Es müssen dann kleine Gruppen von Molekülen bestehen — in denen dieselben mehr oder weniger genau geordnet liegen — möglicherweise weil bei Scheibchenform der Moleküle solche Gruppierungen besonders häufig als Resultat der Zusammenstöße der Moleküle herauskommen; möglicherweise wirken auch jene Kräfte

mit, die bei der Kristallisierung die Ordnung der Moleküle bewirken. Die Achsen dieser kleinen Aggregate müssen aber regellos verteilt liegen, da sonst die Flüssigkeit Anisotropie aufweisen würde.

Zu bemerken ist noch, daß in diesen kleinen Aggregaten die Identitätsperioden auch schief zu den Hauptrichtungen der Moleküle liegen könnten. Wo es schon im kristallisierten Zustande oft so schwer fällt, bei organischen Verbindungen zu entscheiden, wie die Hauptrichtungen des Moleküls liegen in bezug auf die Achsen des Elementarkörpers, würde das hier, wo nur wenige Interferenzen vorhanden sind, noch viel schwieriger sein.

Endlich ist zu bemerken, daß bei einigen der vorher erwähnten Substanzen noch ein dritter (kleinerer) Ring auftritt. Dieser hat z. B. bei orthokieselsaurem Methyl und Äthyl einen a-Wert von 16 bzw. 18,5; diese kleinen Ringe sind hier viel weniger intensiv als die beiden anderen. Wo nicht weniger als drei Identitätsperioden im Diagramm einer Flüssigkeit auftreten, bekommt die Hypothese, daß kleine Aggregate vorliegen, in denen die Moleküle regelmäßig geordnet sind, eine weitere Stütze. Es mag übrigens bemerkt werden, daß der eine von uns an anderer Stelle im Mai d. J. diese Hypothese hauptsächlich auf Grund der damals ihm bekannten Substanzen mit zwei oder drei Interferenzen im Flüssigkeitsdiagramm so ausführlich entwickelt hat*.

§ 8. Das Fehlen des inneren Ringes. Untersucht man verwandte, aber doch etwas anders zusammengesetzte Verbindungen — z. B. drei gleiche Seitenketten, aber an verschiedene Atome einer kurzen Kette gebunden, oder nur zwei gleiche Seitenketten am selben Atom —, so besteht in vielen Fällen die Beziehung, daß das Diagramm einen Ring des gleichen Durchmessers enthält, wie der Seitenkette (d. h. einer aus möglichst ähnlich gebauten Molekülen bestehenden Flüssigkeit) entsprechen würde. Aber in diesen Fällen fehlt häufig der innere Ring (bzw. ist so schwach, daß er nicht beobachtet wurde).

Beispiele dafür sind die Triglyceride verschiedener Fettsäuren und manche Dialkylamine. Bei den Triglyceriden ist jede OH-Gruppe des Glycerins, $CH_2OH . CHOH . CH_2OH$, verestert an eine Fettsäure (Essigsäure, $CH_3 . CO_2H$, Caprylsäure, $CH_3 . (CH_2)_6 . CO_2H$, Ölsäure, $C_{18}H_{36}O_2$). Bei den Dialkylaminen trägt ein zentrales N-Atom zwei gleiche Kohlenwasserstoffreste und ein Wasserstoffatom. Hier haben wir gefunden:

* J. R. Katz, Chemiker-Ztg. 51, 384, Mai 1927 (§ 6).



Triglyceride von			Säuren selber	Dialkylamine *		
Essigsäure .	$a = 5{,}1_5$	$b = 5{,}1$	$a = 5{,}1$	Äthyl . .	$a = 5{,}2$	$b = 6{,}2_5$
Caprylsäure .	$a = 5{,}6$	$b = 10{,}5$	$a = 5{,}5^6$	Propyl . .	$a = 5{,}3$	$b = 6{,}8_5$
Ölsäure . . .	$a = 5{,}6$	$b = 13{,}2$	$a = 5{,}6$	Isobutyl **	$a = 5{,}9$	$b = 7{,}4$
				Isoamyl ***	$a = 6{,}0$	$b = 8{,}7_5$

Diese Tatsachen werfen ein Licht auf das oben beschriebene paradoxe Verhalten der Polymerisate.

Daß bei Substanzen mit großen Molekülen, aber mit mehreren gleichen Seitenketten im Molekül oft ein a-Wert — unter Umständen als einziger Ring**** — von nur 4,5 bis 5,9 Å.-E. gefunden wird, hat als zweite Ursache dazu beigetragen, die schon in der vorigen Arbeit kritisierte Auffassung Eingang finden zu lassen, nach der alle Flüssigkeiten einen ungefähr gleich großen amorphen Ring haben sollten. Diese Auffassung darf jetzt als widerlegt gelten.

Die Versuche wurden ausgeführt im Chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam (Abt. Dr. E. H. Büchner) mit einer Unterstützung des Hoogewerff-Fonds.

Die Substanzen wurden uns teilweise von den Professoren L. Ruzicka (Utrecht), J. P. Wibaut (Amsterdam), J. J. Blanksma (Leiden), von der Direktion der Gesellschaft für Tierverwertung (Duisburg-Meiderich) und von der Direktion der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, zur Verfügung gestellt.

Wir möchten auch an dieser Stelle für diese Unterstützung unseren aufrichtigen Dank aussprechen.

* Die a-Werte der Dialkylamine stimmen befriedigend mit denen der entsprechenden Monoalkylamine überein, entsprechen daher wahrscheinlich dem mittleren Abstande der Alkylketten in der Richtung quer zur Kettenlänge.

** Vielleicht besteht hier ein sehr schwacher innerer Ring ($a = 10{,}5$).

*** Vielleicht besteht hier ein sehr schwacher innerer Ring ($a = 11{,}0$). Wahrscheinlich entsprechen diese kleinen Ringe einer anderen Richtung des Moleküls, bzw. der Länge dessen Alkylketten.

**** Eventuell weil Ringe von kleinerem Durchmesser übersehen wurden.



Über die Gesetze der Molekülstöße mit einer Oberfläche, mit welcher das Gas reagiert. I.

Von **A. Predwoditelew** in Moskau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1927.)

Es wird auf die Bedenklichkeit der Cantorschen Resultate betreffend die Geschwindigkeit der reagierenden Moleküle hingewiesen. Es wurde eine ausführliche theoretische Betrachtung der Stöße der reagierenden Moleküle durchgeführt und ein Versuch einer experimentellen Bestätigung der erhaltenen Formeln mit Hilfe einer Drehwage, deren Bau ausführlich beschrieben ist, gemacht.

§ 1. Der Stoß eines Gasmoleküls mit einer neutralen Oberfläche wird als vollkommen elastisch betrachtet. Den Stoß eines Moleküls mit einer Oberfläche, mit welcher das Molekül chemisch reagiert oder welche das Molekül adsorbiert, muß man als unelastisch betrachten. Deshalb brauchen die Gasdrucke auf einer neutralen Oberfläche und auf einer solchen, welche mit dem Gase reagiert, nicht einander gleich zu sein.

Boltzmann war der erste, der ein Bedenken gegen die Richtigkeit der Anwendung des Maxwelschen Verteilungsgesetzes auf die Berechnung des Gasdrucks im letzteren Falle aussprach.

Mathias Cantor versuchte die Frage experimentell zu klären*. Jedoch geben die von Cantor erhaltenen Resultate zu Bedenken Anlaß.

Cantor erhielt für die mittlere Geschwindigkeit $\bar{c}$ des reagierenden Moleküls für die Reaktion Chlor—Kupfer die folgenden Werte:

1. Versuch: $\bar{c} = 48$ m/sec
2. „ : $\bar{c} = 76{,}5$ m/sec
3. „ : $\bar{c} = 81{,}9$ m/sec.

Aus den erhaltenen Werten leitet er als Mittelwert $\bar{c} = 70$ m/sec ab. Wenn man beachtet, daß die mittlere Temperaturgeschwindigkeit des Chlormoleküls unter Normalbedingungen 300 m/sec beträgt, so kann man kaum die Cantorschen Resultate als der Wirklichkeit entsprechend ansehen.

In der Tat würde, wenn die von Cantor erhaltene Geschwindigkeit $\bar{c} = 70$ m/sec zutreffen würde, der Temperaturkoeffizient für die Reaktionsgeschwindigkeit Chlor—Kupfer negativ sein; das ist jedoch nicht der Fall. Meist ist der Temperaturkoeffizient der chemischen Reaktionen positiv und verhältnismäßig groß.

* Wied. Ann. **62**, 482, 1897.

Diese Betrachtung zwingt uns, die experimentell und theoretisch wichtige Frage der Messung der absoluten Größe der Geschwindigkeiten der Moleküle, welche mit einer festen Wand reagieren, von neuem zu erheben.

§ 2. Wir wollen uns zwei Flächen A und B vorstellen. Wir nehmen der Allgemeinheit halber an, daß sie beide das Gas, jedoch mit verschiedenen Geschwindigkeiten, adsorbieren. Es sei der Druck, welcher auf die Fläche A ausgeübt wird, mit P_A, derjenige auf die Fläche B mit P_B bezeichnet. Wir wollen nun die Differenz $P_A - P_B$ berechnen.

Es befinde sich das Gas als Ganzes in Ruhe. Wir stellen uns ein sphärisches Koordinatensystem vor, dessen Anfangspunkt sich in dem unendlich kleinen Element ds der Fläche A oder B befindet. Die Polarachse falle mit der Flächennormale zusammen.

Die Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeit in den Grenzen c und $c + dc$ liegt, und welche sich in dem Volumelement

$$dv = r^2 \sin\theta \, d\varphi \, d\theta \, dr$$

befinden, wird gemäß dem Maxwellschen Verteilungsgesetz durch den Ausdruck

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} N (k m)^{\frac{3}{2}} e^{-k m c^2} . c^2 \, dc \, r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, dr \tag{1}$$

gegeben.

Wenn wir mit β das Verhältnis

$$\beta = c/\lambda$$

bezeichnen, wo λ die mittlere freie Weglänge des Moleküls bedeutet, so wird die Zahl der Stöße, welche das Flächenelement ds erleidet, durch die Formel ausgedrückt:

$$N\left(\frac{k m}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \beta e^{-\frac{\beta r}{c}} e^{-k m c^2} . c^2 \cos\theta \sin\theta \, dc \, ds \, d\theta \, d\varphi \, dr. \tag{2}$$

In einem beliebigen Moment nach dem Versuchsbeginn werden unsere Flächen A und B einen Teil der Moleküle, welche schon reagiert haben, und einen Teil solcher, die frei sind, enthalten. Wir wollen annehmen, daß die Moleküle, welche reagiert haben, vollkommen elastische, die freien vollkommen unelastische Stöße erleiden.

Man kann also annehmen, daß im Mittel in jedem gegebenen Moment die ganze Fläche sich so verhält, als ob alle Moleküle von ihr nach den Gesetzen eines nicht vollkommen elastischen Stoßes reflektiert würden.

Es sei das Verhältnis der Normalkomponente der reflektierten Geschwindigkeit zur Normalkomponente der einfallenden mit ε bezeichnet.



In der Mechanik ist diese Größe unter dem Namen Restitutionskoeffizient bekannt. Im Falle eines vollkommen elastischen Stoßes ist diese Größe gleich Eins, im Falle eines vollkommen unelastischen gleich Null.

Die Änderungen der Bewegungsgröße des Moleküls an den Flächen A und B werden folgendermaßen ausgedrückt:

$$m c (1 + \varepsilon_A) \cos \theta \qquad (A)$$

$$m c (1 + \varepsilon_B) \cos \theta \qquad (B)$$

Wir bezeichnen nun mit P die Größe

$$P = N m \left(\frac{k m}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty d c\, c^3 \beta e^{-k m c^2} \int_0^\infty d r\, e^{-\frac{\beta r}{c}} \int_0^{\pi/2} d \theta \sin \theta \cos^2 \theta \int_0^{2\pi} d \varphi. \qquad (3)$$

Dann kann man für die Drucke P_A und P_B schreiben:

$$\left.\begin{aligned} P_A &= (1 + \varepsilon_A) P \\ P_B &= (1 + \varepsilon_B) P \end{aligned}\right\}, \qquad (4)$$

woraus

$$P_A - P_B = (\varepsilon_A - \varepsilon_B) P. \qquad (5)$$

Wenn also die Flächen A und B mit ihren Rückseiten zusammengelegt sind, werden sie sich unter der Wirkung und in der Richtung der Kraft, welche durch Gesetze (5) gegeben wird, bewegen.

§ 3. Der Ausdruck (3) enthält eine wesentliche Annahme. Wir setzten voraus, daß ein beliebiges Molekül, welches eine beliebige Geschwindigkeit haben kann, nachdem es mit einem freien Molekül der Oberfläche in Berührung gekommen ist, mit der letzteren reagieren muß. Diese Annahme hat uns erlaubt, die Integration nach der Geschwindigkeit von Null bis Unendlich auszuführen.

Jedoch verlangt diese Hypothese eine experimentelle Kontrolle. Es ist wohl möglich, daß an der Adsorption oder an einer Reaktion mit der Oberfläche sich nur Moleküle einer bestimmten Art beteiligen werden, z. B. Moleküle, deren Geschwindigkeiten zwischen C_1 und C_2 liegen, und daß alle anderen Geschwindigkeiten nach dem Gesetze des vollkommen elastischen Stoßes reflektiert werden.

§ 4. Wir wollen also annehmen, daß die Flächen A und B so beschaffen sind, daß ihre Rückseiten dem Gase gegenüber indifferent sind und die Vorderseite nur solche Moleküle absorbiert, deren Geschwindigkeiten in den Grenzen liegen:

für die Fläche A zwischen C_a und C'_a,
„ „ „ B „ C_b „ C'_b.

Alle übrigen Geschwindigkeiten werden nach den Gesetzen des vollkommen elastischen Stoßes reflektiert.

Wir wollen annehmen, wie es bereits in § 2 geschehen ist, daß im Mittel in jedem gegebenen Moment die beiden Flächen A und B in bezug auf die Geschwindigkeiten, welche in den oben angegebenen Grenzen liegen, sich so verhalten, als ob die Stöße nicht vollkommen elastisch wären. Es bezeichnen wie früher ε_A und ε_B die Restitutionskoeffizienten entsprechend für A und B. Dann wird der Drucküberschuß an der Vorderseite über denjenigen an der Rückseite der Fläche

für die Fläche A: $\Delta P_A = (\varepsilon_A - 1) P_A$

" " " B: $\Delta P_B = (\varepsilon_B - 1) P_B$.

Wenn diese Flächen mit ihren Rückseiten zusammengelegt werden, so werden sie sich unter der Wirkung und in der Richtung der Kraft

$$\Delta P_A - \Delta P_B = P_B - P_A + \varepsilon_A P_A - \varepsilon_B P_B \tag{6}$$

bewegen.

Im Ausdruck (6) haben P_A und P_B die folgende Bedeutung:

$$\left.\begin{aligned} P_A &= P_0 \int_{c_a}^{c_a'} dc\, c^4 e^{-kmc^2} \\ P_B &= P_0 \int_{c_b}^{c_b'} dc\, c^4 e^{-kmc^2} \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

P_0 ist hier gleich:

$$P_0 = Nm \left(\frac{km}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty dx\, e^{-x} \int_0^{\pi/2} d\theta \sin\theta \cos\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \tag{8}$$

und $x = \frac{Br}{c}$.

§ 5. Dem Ausdruck (6) kann man eine interessantere Gestalt geben. Wir wollen auf einen der Ausdrücke (7) den Mittelwertsatz* anwenden, dann haben wir:

$$P_A = P_0 \bar{c} \int_{c_a}^{c_a'} c^3 e^{-kmc^2} dc.$$

Es ist nun leicht einzusehen, daß der Ausdruck

$$P_0 \int_{c_a}^{c_a'} c^3 e^{-kmc^2} dc$$

* c_a und c_a' sind in einem Interval gewählt, in welchem die Funktion $c^3 e^{-kmc^2}$ monoton ist.

gleich $\frac{2}{3}$ Q ist, wo Q die Zahl der Stöße auf die Oberfläche, multipliziert mit der Masse m des Moleküls und auf die Zeiteinheit bezogen, bedeutet.

Also kann die Relation (5) folgendermaßen geschrieben werden:

$$\varDelta P_A - \varDelta P_B = \tfrac{2}{3} \bar{c}_B \, Q_B (1 - \varepsilon_B) - \tfrac{2}{3} \bar{c}_A \, Q_A (1 - \varepsilon_A). \tag{9}$$

Die Größe $Q_B (1 - \varepsilon_B)$ ergibt die Zahl der an der Fläche B adsorbierten Moleküle, die Größe $Q_A (1 - \varepsilon_A)$ diejenigen an der Fläche A. Diese beiden Größen können im Spezialfalle gleich der Reaktionsgeschwindigkeit gesetzt werden, wenn keine Nebenprozesse (z. B. Verdampfung) auf der Oberfläche verlaufen.

§ 6. Es ist nicht schwierig, den Zusammenhang des Restitutionskoeffizienten ε mit der Zahl der gebundenen Moleküle aufzustellen. Es sei N_1 die Zahl der gebundenen Moleküle auf der zu untersuchenden Fläche, und N_2 die Zahl der freien Moleküle. Die Gesamtzahl der Moleküle ist dann augenscheinlich gleich:

$$N = N_1 + N_2.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein gewisses, von außen herangeflogenes Molekül einen elastischen Stoß erleidet, ist

$$W_1 = \frac{N_1}{N}.$$

Die Wahrscheinlichkeit eines unelastischen Stoßes ist

$$W_2 = \frac{N_2}{N}.$$

Der Gesamtdruck auf die zu untersuchende Fläche kann dann folgendermaßen geschrieben werden:

$$2 P \frac{N_1}{N} + P \frac{N_2}{N} = P (1 + \varepsilon).$$

Woraus

$$\frac{2 N_1}{N} + \frac{N_2}{N} = (1 + \varepsilon)$$

oder

$$\frac{2 N_1}{N} + 1 - \frac{N_1}{N} = 1 + \varepsilon$$

und endlich

$$\varepsilon = \frac{N_1}{N}. \tag{10}$$

Es ist also der Restitutionskoeffizient proportional der Zahl der gebundenen Moleküle.

§ 7. Um die Bewegung unter dem Drucke, welcher durch die Formel (9) gegeben wird, experimentell zu verwirklichen, bin ich folgendermaßen verfahren:

An einem dünnen Quarzfaden wurde ein dünnes Glasstäbchen aufgehängt. An den Enden dieses Stäbchens waren zwei sehr leichte Glimmerblättchen angekittet. Auf je eine der Oberflächen dieser Glimmerflügelchen wurde der zu untersuchende Stoff aufgetragen. Bei meinen Versuchen wurden diese Oberflächen mit feinem Oxalsäurepulver bedeckt.

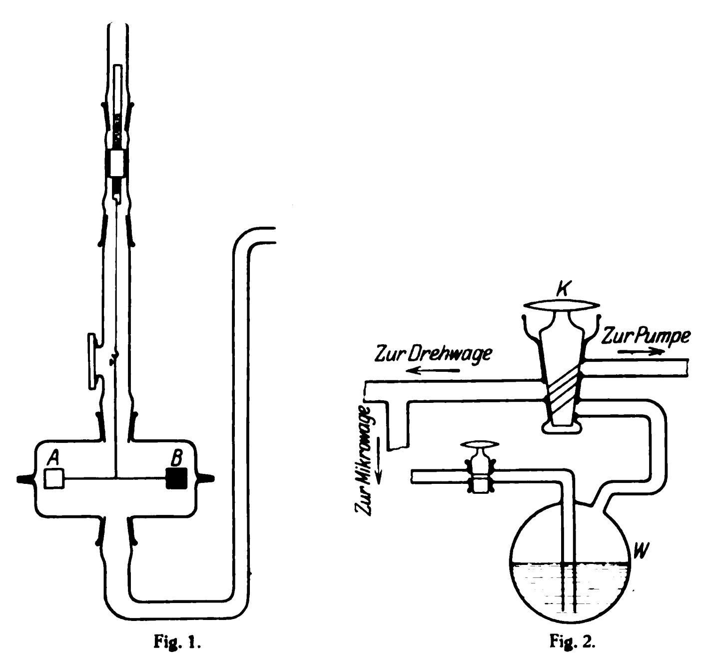


Fig. 1. Fig. 2.

Die Flügelchen sahen dann aus, wie es die Fig. 1 zeigt. Der so zusammengesetzte Apparat befand sich in einem Glasgefäß, welches mit einer Langmuirschen Pumpe evakuiert werden konnte. Das Auspumpen wurde so weit getrieben, bis die Oxalsäure vollständig entwässert war. Dies wurde mittels einer Mikrowage im Vakuum, wie sie in einer Arbeit vom Verfasser und A. Witt* beschrieben wurde, festgestellt. Die Mikrowage wurde mit der gesamten Einrichtung verbunden. Die ganze Versuchsanordnung ist aus der Fig. 2 ersichtlich.

Nachdem man sicher sein konnte, daß der Entwässerungsprozeß beendet war, wurde in den luftleeren Raum mit Wasserdampf gesättigte

* Diese Arbeit wird in kurzer Zeit erscheinen.

Luft hineingelassen. Die Flügelchen wurden rasch unter der Wirkung der Kraft, welche durch Gleichung (9) bestimmt ist, gedreht. Das System war praktisch aperiodisch. Nachdem die Drehwage in Ruhe gekommen war, wurde eine „Stoppuhr“ in Gang gesetzt und mit ihrer Hilfe die Änderung des Drehwinkels mit Spiegel und Skale zeitlich verfolgt.

§ 8. Da die Flügelchen der Drehwage aus Glimmer hergestellt wurden, und da dieser Stoff hygroskopisch ist, so bildete sich bald eine Wasserschicht auf seiner Oberfläche. Wir wollen diese Schicht als Oberfläche A betrachten. Den Restitutionskoeffizienten ε_A dieser Fläche muß man gleich Null setzen. Folglich kann man die Formel (9) folgendermaßen umschreiben:

$$P_A - P_B = \tfrac{2}{3}\bar{c}_B Q_B (1 - \varepsilon_B) - \tfrac{2}{3}\bar{c}_A Q_A.$$

Nach den gemachten Annahmen gilt aber die Gleichung

$$Q_A \bar{c}_A = \bar{c}_B Q_B, \tag{11}$$

weshalb

$$P_A - P_B = -\tfrac{2}{3}\bar{c}_B \varepsilon_B Q_B \tag{12}$$

wird.

Oder, da $(P_A - P_B)$ proportional dem Drehwinkel ist, gibt die Gleichung (12) die folgende Beziehung

$$\theta = B\bar{c}_B \varepsilon_B Q_B. \tag{13}$$

Es ist hier B eine gewisse Konstante.

Die Gleichung (11) folgt aus der Annahme, daß die Oberfläche A, für welche der Restitutionskoeffizient gleich Null ist, sich gegenüber den Molekülen mit beliebigen Geschwindigkeiten in gleicher Weise verhält. Diese Annahme verlangt, daß man bei der Berechnung der Druckdifferenz aus der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungskurve identische Strecken herausgreifen kann.

§ 9. Nehmen wir an, daß auf der Oberfläche B keine Nebenprozesse stattfinden, welche die Verhältnisse komplizieren (z. B. Verdampfung).

In diesem Falle wird die Größe $(1 - \varepsilon_B) Q_B$ gleich der Reaktionsgeschwindigkeit sein, d. h. wir erhalten:

$$(1 - \varepsilon_B)\, Q_B = \frac{dM}{dt},$$

woraus

$$Q_B = \frac{dM}{dt} \cdot \frac{1}{1 - \varepsilon_B}.$$

Wenn wir diese Beziehung in Gleichung (13) einsetzen, so erhalten wir

$$\theta = B\bar{c}_B \cdot \frac{\varepsilon_B}{1 - \varepsilon_B} \cdot \frac{dM}{dt} \,. \tag{14}$$

Um sich von der Brauchbarkeit der Formel (14) für die Berechnung der Geschwindigkeit c zu überzeugen, wird es notwendig sein, eine parallele Untersuchung der Hydratation auf einer Drehwage und auf einer Mikrowage auszuführen. Die Formel (14) hat sich als genügend allgemein gültig erwiesen, um alle Fälle, welche bei den Versuchen beobachtet wurden, zu umfassen.

§ 10. Fall A. Wir wollen annehmen, daß die Hydratation der Oxalsäure monomolekular nach der Gleichung

$$\frac{dM}{dt} = \beta (M_0 - M)$$

verläuft.

Wenn man dann noch ins Auge faßt, daß $\varepsilon_B = \frac{N_1}{N_0} = \frac{M}{M_0}$ ist, so wird die Formel (14) folgendermaßen zu schreiben sein:

$$\theta = B\bar{c}_B \, \frac{M}{M_0 - M} \cdot \frac{dM}{dt} = B\bar{c}_B M \,.\, \beta = \theta_0' \,.\, M. \tag{15}$$

Wir sehen also, daß in diesem Falle der Drehwinkel der Drehwage proportional der Menge des Stoffes ist, welche sich an der Reaktion beteiligt hat. Mit anderen Worten, die Kurve der zeitlichen Änderung des Drehwinkels und die Kurve der Zunahme des Gewichtes auf der Mikrowage können mit Hilfe eines konstanten Faktors zum Zusammenfallen gebracht werden. Die Fig. 3 zeigt einen solchen Vergleich der Kurven und man kann sich überzeugen, daß die Brauchbarkeit der Formel (15) genügend gut bestätigt wird.

In der Tab. 1 ist das Zahlenmaterial der Versuche für diesen Fall zusammengestellt.

§ 11. Fall B. Im vorigen Paragraphen ist eine wesentliche Annahme über den Charakter der Oberfläche gemacht worden, nämlich, daß die Wahrscheinlichkeit der Reflexion durch die Beziehung

$$\varepsilon = \frac{N_1}{N} = \frac{c}{c_0} \tag{16}$$

bestimmt wird, und daß dabei N mit der Gesamtzahl der Moleküle, welche mit dem Gas reagiert haben, zusammenfällt.

Diese Annahme ist richtig, wenn eine regelmäßige Reflexion stattfindet und das reflektierte Molekül mit der zu untersuchenden Oberfläche nicht reagieren kann. Beim Vorhandensein einer unregelmäßigen Reflexion (bei der Zerstreuung) und wenn ein gewisser Teil der reflektierten Moleküle mit der Oberfläche reagieren kann, wird die Wahrscheinlichkeit.

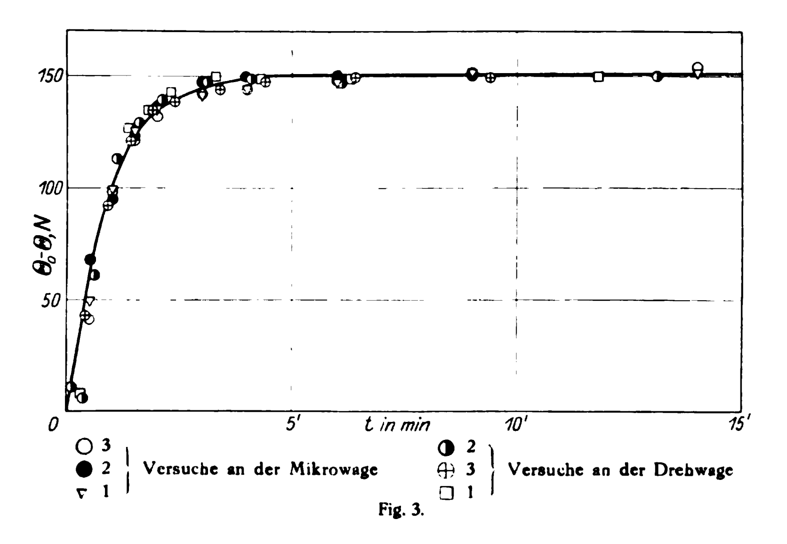


Fig. 3.

daß ein Molekül eine regelmäßige Reflexion erlitten hat, geringer sein als die Wahrscheinlichkeit, welche durch die Formel (16) bestimmt wird. Die Zerstreuung wirkt, als ob die Gesamtzahl N der Moleküle auf der

Tabelle 1.

Versuche mit der Mikrowage				Versuche mit der Drehwage					
t in Min.	1 Ablenkung der Mikrowage × 5,2	2 Ablenkung der Mikrowage × 13,6	3 Ablenkung der Mikrowage × 5,25	t in Min.	1 $\vartheta_0 - \vartheta$ in Skalenteilen $\vartheta_0 = 150$	t in Min.	2 $\vartheta_0 - \vartheta$ in Skalenteilen $\vartheta_0 = 150$	t in Min.	3 $\vartheta_0 - \vartheta$ in Skalenteilen $\vartheta_0 = 150$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	49,5	68	40,5	0,3	7	0,1	11	0,4	43
1,0	99,5	95	98,5	1,3	127	0,35	6	0,9	92
1,5	125,2	123	121,0	1,8	135	0,6	61	1,4	121
2,0	135,5	136	132,0	2,3	143	1,1	113	1,9	135
3,0	141,5	147	142,0	3,3	150	1,6	129	2,4	138,5
4,0	144,0	150	144	4,3	149	2,1	139,5	3,4	144
6,0	147,5	150	148	6,3	149	3,1	147,5	4,4	147,5
9,0	151,5	150	152	9,3	150	4,1	149	6,4	149,5
14,0	151,5	—	154			6,1	147	9,4	149,5
						13,1	150		

Oberfläche vergrößert würde. In diesem Falle muß für den Restitutionskoeffizienten die Beziehung gelten:

$$\varepsilon = \frac{M}{M_0 \gamma},$$

wo $1/\gamma$ ein echter Bruch ist und γ als Maß der Zerstreuung dient.

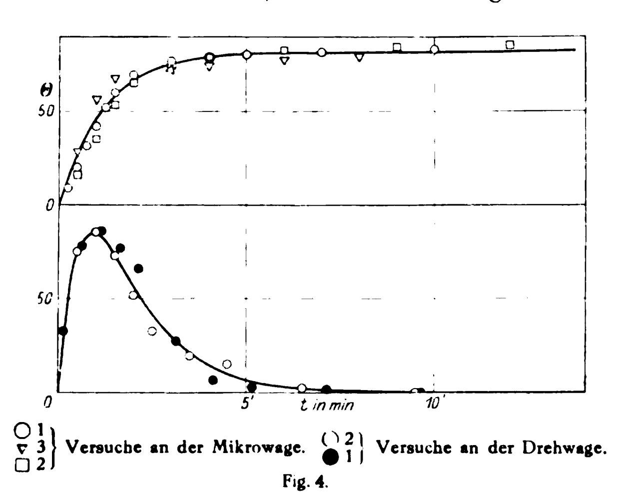
Man kann jetzt die Formel (14) folgendermaßen umformen:

$$\theta = B\bar{c}_B \frac{M}{\gamma M_0 - M} \cdot \frac{dM}{dt} = B\bar{c}_B \frac{1}{\gamma M_0} \cdot \frac{M}{\left(1 - \frac{M}{\gamma M_0}\right)} \cdot \frac{dM}{dt}.$$

Oder wenn die Größe $1/\gamma$ klein, folglich die Zerstreuung groß ist, so erhalten wir näherungsweise

$$\theta = B\bar{c}_B \cdot \frac{1}{\gamma M_0} \cdot M \cdot \frac{dM}{dt} = \theta_0'' M \cdot \frac{dM}{dt}. \tag{17}$$

In dem zu betrachtenden Falle muß der Maximalwert des Drehwinkels viel kleiner sein als im Falle A, und der Versuch gibt in der Tat für



○ 1, ▽ 3, □ 2 } Versuche an der Mikrowage. ○ 2, ● 1 } Versuche an der Drehwage.

Fig. 4.

das Verhältnis θ_0' / θ_0'' Werte von der Größenordnung von drei und mehr Einheiten.

Wenn man wie früher annimmt, daß die Hydratation nach dem Gesetz

$$M = M_0 (1 - e^{-et}) \tag{18 a}$$

verläuft, so nimmt der Ausdruck (17) die Gestalt an:

$$\theta = \theta_{\max} e^{-kt} (1 - e^{-kt}). \tag{18}$$

In der Fig. 4 gibt die untere ausgezogene Kurve den Gang des Gesetzes als Funktion der Zeit an; die Kreischen entsprechen den experimentell

erhaltenen Werten. Die Konstante der Hydratationsgeschwindigkeit ist gleich 0,78. Die obere Kurve gibt den zeitlichen Hydratationsgang auf der Mikrowage wieder. Die letztere ist nach der Formel (18 a) berechnet. Die Konstante berechnet sich daran gleich 0,80.

Das Verhältnis der Konstanten $K = 0{,}78$ und $K = 0{,}80$, berechnet aus den Versuchen mit der Drehwage und aus derjenigen mit der Mikrowage, erweist die Richtigkeit der Behauptungen, welche in diesen Paragraphen ausgesprochen wurden.

In der Tab. 2 ist das Zahlenmaterial der Resultate, welche diesen Fall betreffen, zusammengestellt.

Tabelle 2.

Versuche mit der Mikrowage						Versuche mit der Drehwage			
t in Min.	1 Ablenkung der Mikrowage × 1,00	*t* in Min.	2 Ablenkung der Mikrowage × 1,00	*t* in Min.	3 Ablenkung der Mikrowage × 1,6	*t* in Min.	1 θ in Skalenteilen	*t* in Min.	2 θ in Skalenteilen
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,25	9	0,5	15	0.5	28	0,3	33	0,5	75
0,5	20	1,00	35,5	1,00	56	0,8	78	1,0	85,5
0,75	31,5	1,5	53,5	1,5	67	1,3	86	1,5	73
1,00	42	2,00	65	2,0	69,5	1,8	77	2,0	51,5
1,25	52	3,00	75	3,0	72	2,3	66	2,5	32,5
1,50	60	4,00	79	4,0	73,5	3,3	27	3,5	20
2,00	69,5	6,00	82,5	6,0	77,0	4,3	7	4,5	15
3,00	76,8	9,00	84,5	8,0	78,5	5,3	3	6,5	2,5
4,00	79,0	12,00	85.5	11,0	80	7,3	1,5	9,5	0
5,00	80,0			14,0	81,5	9,8	0		
7,00	81,1			18,0	82,5				
10,00	83,0								
15,00	84,0								

§ 12. Fall C. Besonderes Interesse verdient der letzte Fall, wenn der Verlauf der Hydratationskurven, welche mit der Drehwage erhalten wurden, dem in Fig. 5 angegebenen entspricht. Die Kurven der Fig. 5 gehören dem Typus der Kurven des Falls *B* an. Eine charakteristische Eigentümlichkeit dieser Kurven ist, daß der Maximalwert in das Zeitintervall von 2 bis 3 Minuten nach dem Versuchsbeginn fällt.

Man kann sich die Frage stellen, ob dieses Maximum nicht als Resultat des „dynamischen" Effektes der Mikrowage aufzufassen ist. In den Formeln, welche für den Drehwinkel θ in dem vorigen Paragraphen erhalten wurden, ist nur der „statische" Effekt in Rechnung gezogen. Im Falle der Wirkung von Kräften von geringer Dauer kann dieser Effekt durch das Korrektionsglied, welches die „dynamische" Ablenkung der Drehwage aus der Ruhelage in Rechnung zieht, stark verzerrt werden.

Man kann von vornherein mit einem gewissen Rechte behaupten, daß in den beschriebenen Versuchen das erwähnte Korrektionsglied nur eine unbedeutende Rolle spielt. Auf der Kurve der Fig. 4 fußend, kann man behaupten daß die auf die Drehwage wirkende Kraft zuerst schnell zunimmt; nach etwa einer Minute ein Maximum erreicht und nachher langsam abnimmt; folglich ist die Periode T_1 der Kraftzunahme zum mindesten gleich einer Minute, während die Schwingungsdauer der belasteten Wage gleich 10″ ist. Daraus ersehen wir, daß die Schwingungsdauer der Drehwage nur 0,165 der Periode der Kraftzunahme ausmacht. Unter solchen Bedingungen kann man mit gewissem Rechte das Korrektionsglied, welches die „dynamische" Ablenkung ausdrückt, vernachlässigen.

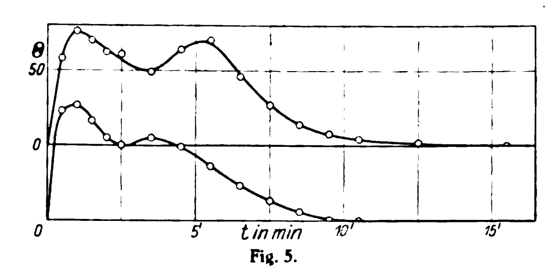


Fig. 5.

Wegen der Einfachheit des Gesetzes der Kraftwirkung auf die Drehwage kann man jedoch die Gestalt der Funktion des Korrektionsgliedes genau angeben, und sich so direkt von der Möglichkeit oder Unmöglichkeit des Eintretens des Maximums der Kurven der Fig. 5 überzeugen.

Falls die Kraft $F(t)$ den folgenden Bedingungen genügt:

a) Für die Werte von t zwischen 0 und T_1

$$F(t) = F_1(t) \quad \text{und} \quad F'(t) > 0,$$

b) für die Werte von t zwischen T_1 und T

$$F(t) = F_2(t) \quad \text{und} \quad F'(t) < 0,$$

c) für die Werte von $t > T$

$$F(t) = 0,$$

so kann man den Drehwinkel der Wage ausdrücken durch die Beziehung

$$\theta = \frac{1}{n_1^2} F(t) - \frac{1}{n_1^2} e^{-ht} \int_0^t \frac{d}{dx} [e^{hx} F(x)] \cos n_1 (t - x) dx. \qquad (19)$$

Hier ist das erste Glied der rechten Seite die statische Ablenkung, und das letzte ist das Korrektionsglied.

Die Gleichung (19) ist das Resultat der Integration der folgenden linearen Differentialgleichung:

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} + 2h\frac{d\theta}{dt} + \omega^2\theta = F(t),$$

wobei

$$\omega^2 - h^2 = n_1^2.$$

Gemäß den Behauptungen, welche in § 11 aufgestellt wurden, muß die Funktion $F(t)$ die Gestalt haben:

$$F(t) = e^{-kt}(1 - e^{-kt}).$$

Der konstante Faktor der rechten Seite ist gleich Eins gesetzt. Nach Einführung dieses Ausdrucks in das Integral des Zusatzgliedes des Ausdrucks (19) und nach entsprechender Integration erhalten wir für das Korrektionsglied den Wert

$$\begin{aligned}\eta = \Big\{ & \frac{\beta^2}{n_1^2(n_1^2+\beta^2)} e^{-kt} - \frac{\delta^2}{n_1^2(n_1^2+\delta^2)} e^{-2kt} \\ & + \frac{1}{n_1^2}\left[\frac{\delta^2}{n_1^2+\delta^2} - \frac{\beta^2}{n_1^2+\beta^2}\right] e^{-ht}\cos n_1 t \\ & + \frac{1}{n_1^2}\left[\frac{n_1\beta}{n_1^2+\beta^2} - \frac{\delta n_1}{n_1^2+\delta^2}\right] e^{-ht}\sin n_1 t \Big\},\end{aligned} \qquad (20)$$

wobei $\beta = h - k$ und $\delta = h - 2k$.

Der Ausdruck (20) zeigt, daß man durch Subtraktion desselben von der Grundfunktion $F(t)$ unter keiner Bedingung das Maximum erhalten kann, welches in dem Zeitintervall von 2 bis 4 Minuten liegt. Außerdem kann man sich aus diesem Ausdruck direkt von der Kleinheit des Korrektionsgliedes überzeugen. Folglich ist es zum mindesten unnütz, eine Erklärung der beobachteten Tatsache in den Gesetzen der Kraftwirkungen kleiner Dauer zu suchen.

Uns scheinen nur zwei Erklärungen möglich, welche innig miteinander verbunden sind:

1. Es ist unzweifelhaft, daß bei der Hydratation des Stoffes ein Wärmeeffekt stattfinden muß. Es ist sehr wahrscheinlich, daß nach dem Verlauf eines gewissen Zeitintervalls eine starke Temperaturänderung und folglich eine Änderung des Drehwinkels zu beobachten ist.

2. Bei der Ableitung der Formeln, nach welchen man die Geschwindigkeit der reagierenden Moleküle berechnen konnte, wurde angenommen, daß diese Geschwindigkeit eine für den gegebenen Stoff mit gegebener Kristallstruktur konstante charakteristische Größe ist. Wenn

der Stoff verschiedene Gittermodifikationen hat, so müssen auch verschieden charakteristische Geschwindigkeiten der reagierenden Moleküle existieren. Die erwähnten Geschwindigkeiten sind als Maß der Anziehungskräfte aufzufassen, welch letztere für verschiedene Gitter verschieden sind. Es ist nicht merkwürdig, wenn der Prozeß in zwei oder mehr Phasen verläuft. Es kann vorkommen, daß sich zuerst eine Form des Kristallgitters bildet, dann eine zweite, eine dritte usw.

Tabelle 3.

t in Minuten	1 ϑ in Skalenteilen	2 ϑ in Skalenteilen	t in Minuten	1 ϑ in Skalenteilen	2 ϑ in Skalenteilen
0,5	73	58	6,5	23	46
1,0	86,5	76	7,5	13	27
1,5	66	70	8,5	6	14
2,0	55	62	9,5	0	7
2,5	50	60	10,5	0	4,5
3,5	55	49	12,5	0	2
4,5	49	64	15,5	0	0
5,5	36	70			

Solche Erscheinungen wurden von mir und W. Blinow* bei der Untersuchung des Einflusses des Kristallwassers auf die Photostromstärke im schwefelsaurem Magnesium sehr genau beobachtet.

An der Drehwage muß dieser Umstand auch durch das Eintreten mehrerer Maxima zum Vorschein kommen, wenn man annimmt, daß jede Modifikation des Kristallgitters nach dem Gesetz (18) verläuft, indem sie einen spezifischen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten und eine spezifische Geschwindigkeit des reagierenden Moleküls aufweist. Die Aufklärung der gestellten Fragen verlangt neue parallele Untersuchungen, welche im Gange sind.

Die vorliegende Arbeit wurde im Moskauer Institut für Physik und Biophysik ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. P. P. Lasareff, spreche ich für die liebenswürdige Bereitstellung aller nötigen Mittel meinen besten Dank aus.

Dem Aspiranten der I. Moskauer Universität, Herrn W. Blinow, danke ich herzlich für seine Hilfe bei der Ausführung der parallelen Messungen.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik, 15. Oktober 1927.

* ZS. f. Phys. **44**, 207, 1927.

Das Aspirationspsychrometer. III.

Von **H. Ebert** und **A. Pfeiffer** in Berlin.

(Eingegangen am 27. Oktober 1927.)

Die dritte Arbeit über das Aspirationspsychrometer bringt auch für die Grambergsche Theorie einen geschlossenen Ausdruck für die relative Feuchtigkeit, der für alle Temperaturbereiche und beliebige Drucke giltig ist. Auf Grund dieser neuen Formel ist nunmehr eine Tabelle bis 150° für einen Gesamtdruck von 760 mm Hg aufgestellt, die eine größere Sicherheit bietet, als die frühere, durch zweimaliges graphisches Interpolaren erhaltene.

In einer früheren Arbeit* hat der eine von uns auf Grund der von Gramberg** gegebenen Theorie des Aspirationspsychrometers Tabellen für die relative Luftfeuchtigkeit bei Temperaturen bis zu 150° C aufgestellt und diese auch späterhin an mehreren Punkten einer experimentellen Prüfung*** unterzogen. Die Tabellen sind nach Grambergs Vorgang bei Temperaturen über 40° C graphisch bestimmt worden, da nach der Grambergschen Rechnung für höhere Temperaturen ein geschlossener Ausdruck für die psychrometrische Differenz nicht erhalten wird. Lediglich für niedere Temperaturen wird, wie bereits früher ausgeführt, durch Vernachlässigung des Unterschiedes zwischen den spezifischen Gewichten der Luft im Dampfluftgemisch vor und nach dem Sättigungsprozeß am feuchten Thermometer eine beschränkt gültige Formel erhalten, die durch eine zweite Vernachlässigung ihrerseits in die bekannte Sprungsche Psychrometerformel übergeht.

Demgegenüber hat Sieper**** in seiner schon früher zitierten Dissertation eine von der Grambergschen etwas abweichende Formel gegeben, die offenbar unbeschränkt gültig ist, da bei ihrer Herleitung keine Vernachlässigungen vorgenommen wurden. Die Siepersche Rechnung weicht zwar nicht im Gedanklichen, wohl aber in der Durchführung mehrfach von der Grambergschen ab.

Es soll nun hier gezeigt werden, daß die ursprüngliche Grambergsche Rechnung zu einer mit der Sieperschen übereinstimmenden universellen Formel führt, wenn man nur die von Gramberg nicht streng

* H. Ebert, ZS. f. Phys. **35**, 689, 1926.
** A. Gramberg, Techn. Mess. Berlin, Julius Springer 1923, S. 468ff.
*** H. Ebert, ZS. f. Phys. **43**, 335, 1927.
**** A. Sieper, Der Trocknungsvorgang in Heißlufttrocknern der Textilind., Teil I, Darmstadt, H. Menzlaw, 1926.

durchgeführte Bestimmung derjenigen Wassermenge, die zur Sättigung der Luft am feuchten Thermometer dient, exakt vornimmt.

Zur besseren Übersicht möge hier nochmals eine Zusammenstellung der von Gramberg gebrauchten Bezeichnungen, wie der Ausgangsformeln folgen. Es sollen bedeuten:

i_{f_1} den Wärmeinhalt der vom feuchten Thermometer angereichert fortgehenden Luft,

$i_{t\varphi}$ den Wärmeinhalt der Luft vor dem Auftreffen auf das feuchte Thermometer,

$i_w \cdot w$ den Wärmeinhalt der zur Sättigung der Luft am feuchten Thermometer verdunstenden Wassermenge vor dem Verdunsten,

t die „trockene" Temperatur,

t_f die „feuchte" Temperatur,

λ_t bzw. λ_f die Wärmeinhalte von 1 kg Sattdampf bei den Temperaturen t bzw. t_f,

c_p die spezifische Wärme der trockenen Luft, bezogen auf 1 kg,

γ_l und γ_{lf} die Dichte der Luftkomponente in dem am feuchten Thermometer ankommenden bzw. in dem von ihm fortstreichenden Dampfluftgemisch,

γ_d bzw. γ_f die Dichte der entsprechenden Dampfkomponenten,

p_t und p_f die Drucke des gesättigten Dampfes bei den Temperaturen t und t_f,

p_d den Partialdruck des Dampfes im Dampfluftgemisch vor der Berührung mit dem feuchten Thermometer,

$\varphi = \frac{p_d}{p_t}$ die relative Feuchtigkeit der Luft.

Die Größen i_{f_1}, $i_{t\varphi}$ und $i_w \cdot w$ sind auf diejenige Gemischmenge bezogen, die 1 kg Trockenluftgehalt besitzt.

Die auch von Sieper benutzte Grambergsche Grundgleichung lautet:

$$i_{f_1} = i_{t\varphi} + i_w \cdot w. \tag{1}$$

Hier ist

$$i_{t\varphi} = c_p \cdot t + \frac{\gamma_d}{\gamma_l} \lambda_t,$$

$$i_{f_1} = c_p \cdot t_f + \frac{\gamma_f}{\gamma_{lf}} \lambda_f,$$

i_w, der Wärmeinhalt von 1 kg Wasser bei der Temperatur t_f, ist numerisch gleich t_f. w, die zur Sättigung des 1 kg Trockenluft enthaltenden Gemisches am feuchten Thermometer benötigte Wassermenge, wird von

Gramberg mit $w = \frac{\gamma_f - \gamma_d}{\gamma_{lf}}$ angegeben. Bestimmt man sie jedoch in Übereinstimmung mit Sieper exakt als die Differenz der Dampfgehalte des Gemisches vor und nach dem Sättigungsprozeß, so ergibt sich

$$w = \frac{\gamma_f}{\gamma_{lf}} - \frac{\gamma_d}{\gamma_l}, \tag{2}$$

denn nach der Definition der Dichte einer Gemischkomponente:

$$\text{Dichte der Komp.} = \frac{\text{Gew. d. Komp.}}{\text{Vol. d. Gemisches}}$$

ergibt sich für die Massenverhältnisse des Dampfluftgemisches vor dem Auftreffen auf das feuchte Thermometer die Proportion

$$\frac{\text{Masse d. Wasserdampfes}}{\text{Masse der Luft}} = \frac{\gamma_d}{\gamma_l}$$

oder, da die Masse der Luft im Gemisch gleich 1 kg sein soll: Wasserdampfmenge $= \gamma_d/\gamma_l$ kg. Genau ebenso folgt dann für den Wasserdampfgehalt der vom feuchten Thermometer gesättigt fortstreichenden Luft der Wert γ_f/γ_{lf} kg Luftgehalt. Die Differenz der beiden Brüche ist die zur Sättigung benötigte Wassermenge. Diese Überlegung hält streng an der Bezugnahme auf 1 kg Trockenluftgehalt fest. In der bisher übernommenen Grambergschen Überlegung schiebt sich offenbar vorübergehend die Bezugnahme auf 1 m³ Gemischmenge ein*.

Der Wert (2), in die Grambergsche Gleichung (1) eingeführt, ergibt für die psychrometrische Differenz den nunmehr für alle Temperaturbereiche und beliebige Drucke gültigen Ausdruck:

$$t - t_f = \frac{r\left(\frac{\gamma_f}{\gamma_{lf}} - \frac{\gamma_d}{\gamma_l}\right)}{c_p + \frac{\gamma_d}{\gamma_l} \cdot \frac{\lambda_t - \lambda_f}{t - t_f}}. \tag{3}$$

Hier bedeutet r die Verdampfungswärme des Wassers bei der Temperatur t_f. Ersetzt man hier γ_{lf} durch γ_l, so erhält man die von Gramberg als Näherung unterhalb 40° C angesetzte Formel. Für absolut trockene Luft vereinfacht sich (3) zu

$$t - t_f = \frac{r}{c_p} \frac{\gamma_f}{\gamma_{lf}}. \tag{3a}$$

Sieper hat unter Zuhilfenahme des Daltonschen Gesetzes die Dichten in der Formel teilweise durch die bequemeren Partialdrucke der Gemisch-

* Vgl. H. Ebert, ZS. f. Phys. **35**, 689, 1926.

komponenten ersetzt. Führt man dies hier konsequent durch und löst die Gleichung (3) nach p_d auf, so kommt

$$p_d = b \cdot \frac{\frac{p_f}{b - p_f} \cdot r \cdot q - c_p (t - t_f)}{\frac{p_f}{b - p_f} \cdot r \cdot q - c_p \cdot (t - t_f) + q \cdot (r + \lambda_t - \lambda_f)} \tag{4}$$

und nach Division durch p_t:

$$\varphi = \frac{b}{p_t} \cdot \frac{\frac{p_f}{b - p_f} r \cdot q - c_p (t - t_f)}{\frac{p_f}{b - p_f} \cdot r \cdot q - c_p (t - t_f) + q \cdot (r + \lambda_t - \lambda_f)} \tag{4a}$$

Dabei bezeichnet b den Gesamtdruck des Gemisches (z. B. bei Messung in offenen Räumen den Barometerstand), q das Verhältnis der Gaskonstanten von Luft- und Wasserdampf.

Ähnlich wird aus Gleichung (3a):

$$t - t_f = \frac{r}{c_p} \cdot q \cdot \frac{p_f}{b - p_f} \cdot \tag{3b}$$

In Gleichung (4) ist offenbar der Faktor

$$\frac{\frac{p_f}{b - p_f} \cdot r \cdot q - c_p \cdot (t - t_f)}{\frac{p_f}{b - p_f} \cdot r \cdot q - c_p (t - t_f) + q \cdot (r + \lambda_t - \lambda_f)}$$

$$= \frac{p_f \cdot r \cdot q - (b - p_f) \cdot c_p (t - t_f)}{p_f \cdot r \cdot q - (b - p_f) \cdot c_p (t - t_f) + q \cdot (b - p_f) \cdot (r + \lambda_t - \lambda_f)}$$

stets kleiner als die Einheit, solange die „trockene“ Temperatur unter dem Siedepunkt bleibt, da dann selbstverständlich p_d kleiner als p ist. Dies gilt aber auch für höhere Temperaturen, solange nur die Grenzfeuchtigkeit noch nicht erreicht ist. Erst in diesem Falle, bei dem also die Luftkomponente ganz aus dem Gemisch verschwindet und das „Gemenge“ nur noch aus (im allgemeinen) überhitztem Dampf besteht, wird $p_d = b$. Der genannte Faktor muß gleich der Einheit werden, und dies tritt ersichtlich dann ein, wenn auch $p_f = b$ wird, oder mit anderen Worten, wenn die Temperatur des feuchten Thermometers den Siedepunkt erreicht. Da die „feuchte“ Temperatur mit abnehmender Luftfeuchtigkeit stets sinken muß, befindet sie sich also in allen anderen Fällen, auch bei noch so hoher „trockener“ Temperatur, stets unterhalb des Siedepunktes.

Formel (4a) liegt der folgenden Tabelle zugrunde, die für Temperaturen über 40° C eine Neuberechnung der (graphisch bestimmten)

Tabelle 1 der früheren Veröffentlichung darstellt. Sie gibt die Werte der relativen Feuchtigkeit in Abhängigkeit von der trockenen Temperatur und der psychrometrischen Differenz bei einem Totaldruck von 760 mm Quecksilbersäule. Die neue Tabelle enthält aber auch zugleich einen Teil der früheren Tabelle 4 in sich, insofern als nach dem Gesagten bei Temperaturen über 100° C bei derjenigen psychrometrischen Differenz, die der „feuchten" Temperatur $t_f = 100^0$ C entspricht, die früher in Tabelle 4 gesondert aufgeführte Grenzfeuchtigkeit erscheint.

Ein Vergleich dieser Tabelle mit der in der ersten Arbeit mitgeteilten Tabelle 1 zeigt, wie das auch schon bei den Trockentempera-

Tabelle 1.

Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Prozenten bei einem Totaldruck von 760 mm Hg.

$t - t_f$ \ t	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1	94	94,5	95,5	95,5	96	96,5	96,5					
2	88	89,5	90,5	91,5	92	93	93					
3	82,5	84,5	86	87	88	89	90					
4	77	80	81,5	83,5	84,5	85,5	87					
5	72	75	77,5	79,5	81	82,5	83,5					
6	66,5	70,5	73,5	75,5	77,5	79	80					
7	62	66,5	69,5	72	74	76	77					
8	57,5	62,5	66	68,5	70,5	72,5	74,5					
9	53	58,5	62,5	65,5	67,5	69,5	71,5					
10	48	54,5	59	62	64,5	67	69	70,5				
12	40,5	47,5	52	56	59	61,5	63,5	65				
15	29,5	37,5	43,5	47,5	51	54	56,5	59				
17	23	32	38	42,5	46	49,5	52	54,5				
20	14	24	30,5	35,5	39,5	43	46	48,5	51,5			
22	8,5	19	26	31,5	35,5	39	42	45	47,5			
25	0,5	12,5	20	25,5	30,0	33,5	37	40	42,5			
30		3	11,5	17,5	22,0	26	29	32	35	37,5		
35			4,5	11	15,5	19,5	23	26	28,5	31		
40				5	10	14	17,5	20,5	23	25,5	28	
45				0,5	5,5	9,5	13	16	18,5	21	23	
50					2,5	6	9	12	14,5	17	19	21,5
55						3	6	8,5	11	13,5	15,5	17,5
60						0,5	3,5	6	8,5	10,5	12,5	14,5
65							1,5	4	6	8	10	11,5
70								2	4	6	7,5	9,5
75								0,5	2,5	4	6	7,5
80									1	2,5	4,5	5,5
85									0,5	1,5	3	4
90										0,5	2	3
95											1	2
100											0,5	1,5
105												0,5

turen 10 und 30° angedeutet ist, daß teilweise jetzt Feuchtigkeitswerte herauskommen, die bei gleicher Trockentemperatur und gleicher psychrometrischer Differenz höher sind als die früheren, und zwar erreichen diese Unterschiede Werte bis zu 2,5 % — mit Ausnahme des Wertes bei 110° Trockentemperatur und 15° psychrometrischer Differenz.

Durch die zum Teil höheren Feuchtigkeitswerte wird die Gütezahl g verkleinert. Es ergeben sich nunmehr folgende Zahlen:

Tabelle 2.

t	g
20°	0,995
40	0,985
60	0,955
90	0,950
120	0,950

Die nach Formel 4a berechneten relativen Feuchtigkeiten sind denen nahe gleich, die aus der Sprungschen Formel errechnet werden. Die Differenzen ber.-beob. sind in Tabelle 3 niedergeschrieben:

Tabelle 3.

Temperatur des trockenen Therm. °C	I Absorption %	II Formel 4a %	II—I
40	39	42	+ 3
	67	67	0
	75	77	+ 1
60	25	25	0
	31	34	+ 3
	61	65	+ 4
	73	66	+ 3
	83	86	+ 3
	87	88,5	+ 1,5
90	(5)	(10)	(+ 5)
	12	15	+ 3
	30	34	+ 4
	37	40	+ 3
	59	59	0
120	20	22	+ 3
	27	29	+ 2

Die Tabelle lehrt, daß bei Berechnung der relativen Feuchtigkeit unter Benutzung eines gewöhnlichen Aßmannschen Aspirationspsychrometers in Verbindung mit der Formel (4a) zum Teil etwas größere Differenzen als früher herauskommen, eine Tatsache, die bereits in der kleineren Gütezahl zum Ausdruck kommt.

Dieser Befund besagt, daß sich bei einem gewöhnlichen Aßmannschen Aspirationspsychrometer, wie es bei den Versuchen benutzt wurde, die psychrometrische Differenz nicht vollkommen ausbildet. Als Grund hierfür muß nach den vorliegenden Versuchen, da unter den gegebenen Umständen auf gute Befeuchtung des einen Thermometers geachtet wurde, in einer zu geringen Durchsauggeschwindigkeit des Dampfluftgemisches gesucht werden. Diese Frage müßte experimentell aufgeklärt werden.

Immerhin kann man bei Benutzung eines üblichen Aßmannschen Aspirationspsychrometers die relative Feuchtigkeit nach der Tabelle 1 unter Zuhilfenahme der Gütezahl aus Tabelle 2 dieser Arbeit berechnen. Das ergibt eine größere Sicherheit als die Benutzung der früheren Tabelle, die durch zweimalige graphische Interpolation gefunden wurde und in ihrem Verlauf einige Unsicherheiten aufwies. Bei Berücksichtigung aller Vorsichtsmaßregeln sollte die Messung der relativen Feuchtigkeit mit einem Aßmannschen Aspirationspsychrometer auch bei hohen Temperaturen auf etwa 1 % genau sein.

Beiträge zur Thermodynamik der Gemische.

Von **V. Fischer** in Frankfurt a. M.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. November 1927.)

Ableitung einer allgemeinen Beziehung für die verschiedenen Arten von Konzentrationen und der Gleichgewichtsbedingungen für ein Gemisch aus zwei Bestandteilen. Ableitung der Ausdrücke für die Wärmeinhalte und Entropien im Gemisch. Anwendung auf Gold–Kupferlegierungen. Gleichgewichtsbedingungen für ein Gemisch aus drei Bestandteilen.

I. Gemische aus zwei Bestandteilen.

Allgemeine Ableitungen.

1. Wir haben an anderer Stelle folgende allgemeinen Beziehungen abgeleitet*:

$$Z_f = m_{f_1} \mathfrak{z}_{f_1} + m_{f_2} \mathfrak{z}_{f_2}, \tag{1}$$

$$\mathfrak{z}_f = x_{f_1} \mathfrak{z}_{f_1} + x_{f_2} \mathfrak{z}_{f_2}, \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,\,T} = \mathfrak{z}_{f_1} - \mathfrak{z}_{f_2}, \tag{3}$$

$$x_{f_1}\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_1}}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,\,T} + x_{f_2}\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_2}}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,\,T} = 0. \tag{4}$$

Dabei bedeutet Z_f eine beliebige Zustandsgröße, die sich auf ein Gemisch aus zwei Stoffen 1 und 2 im Zustand f bezieht, und es ist

$$\mathfrak{z}_{f_1} = \left(\frac{\partial Z_f}{\partial m_{f_1}}\right)_{p,\,T,\,m_{f_2}}, \tag{5}$$

$$\mathfrak{z}_{f_2} = \left(\frac{\partial Z_f}{\partial m_{f_2}}\right)_{p,\,T,\,m_{f_1}}, \tag{6}$$

$$\mathfrak{z}_f = \frac{Z_f}{m_{f_1} + m_{f_2}}. \tag{7}$$

2. Für

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,\,T} = 0 \tag{8}$$

folgt unter Beachtung, daß

$$x_{f_1} + x_{f_2} = 1 \tag{9}$$

ist, aus Gleichung (2) und (3)

$$\mathfrak{z}_f = \mathfrak{z}_{f_1} = \mathfrak{z}_{f_2}. \tag{10}$$

Zeichnen wir uns also in einem x_{f_1}, p-Diagramm die Isothermen der Zustandsgrößen $\mathfrak{z}_f$, $\mathfrak{z}_{f_1}$ und $\mathfrak{z}_{f_2}$ ein, so schneiden sich die $\mathfrak{z}_{f_1}$- und $\mathfrak{z}_{f_2}$-Kurven

* Siehe S. Fischer, Beiträge zur Thermodynamik veränderlicher Massen nebst Anwendungen. ZS. f. techn. Phys. 7, 527, 1926.

in einem Punkte der $\mathfrak{z}_f$-Kurve, der einen Höchst- oder Mindestwert darstellt. Dasselbe gilt für die Isobaren im x_{f_1}, T-Diagramm. Für einen besonderen Fall wurde dies bereits gezeigt*.

3. In den vorhergehenden Gleichungen ist die Gewichtskonzentration

$$x_{f_1} = \frac{m_{f_1}}{m_{f_1} + m_{f_2}} \tag{11}$$

als unabhängige Veränderliche eingeführt. Es ist aber oft von Vorteil, die Volumenkonzentration

$$z_{f_1} = \frac{\frac{m_{f_1}}{m_1}}{\frac{m_{f_1}}{m_1} + \frac{m_{f_2}}{m_2}} \tag{12}$$

als unabhängige Veränderliche zu benutzen. Dabei bedeuten m_1 und m_2 die Molekulargewichte der Stoffe 1 und 2. Nachdem

$$z_{f_1} + z_{f_2} = 1 \tag{13}$$

ist, so wird Gleichung (12) auch erfüllt durch

$$z_{f_1} = \frac{m_{f_1}}{m_1}, \tag{14}$$

$$z_{f_2} = \frac{m_{f_2}}{m_2}. \tag{15}$$

Führen wir (14) und (15) in Gleichung (1) ein, so geht sie über in

$$\overline{\mathfrak{z}}_f = m_1 z_{f_1} \mathfrak{z}_{f_1} + m_2 z_{f_2} \mathfrak{z}_{f_2}. \tag{16}$$

Wir unterscheiden die Zustandsgröße $\overline{\mathfrak{z}}_f$ durch den hochgesetzten Strich von $\mathfrak{z}_f$. Der Zusammenhang zwischen beiden ist nach (7) in Übereinstimmung mit (2) gegeben durch

$$\mathfrak{z}_f = \frac{\overline{\mathfrak{z}}_f}{m_1 z_{f_1} + m_2 z_{f_2}}. \tag{17}$$

Eine Verwechslung zwischen den Konzentrationen z und der allgemeinen Bezeichnung $\mathfrak{z}$ für eine beliebige Zustandsgröße ist nicht zu befürchten, da bei Anwendung der Gleichungen $\mathfrak{z}$ ersetzt wird durch das Zeichen für die betreffende Zustandsgröße, z. B. $\mathfrak{i}$ für den Wärmeinhalt, $\mathfrak{s}$ für die Entropie usw.

4. Allgemein gilt unter Beachtung von (5) und (6)

$$dZ_f = \left(\frac{\partial Z_f}{\partial p}\right)_{T,\, m_{f_1},\, m_{f_2}} dp + \left(\frac{\partial Z_f}{\partial T}\right)_{p,\, m_{f_1},\, m_{f_2}} dT + \mathfrak{z}_{f_1} dm_{f_1} + \mathfrak{z}_{f_2} dm_{f_2}. \tag{18}$$

* Siehe V. Fischer, Die Berechnung der Unveränderlichen zur Bestimmung von Dampfspannungs- und Schmelzkurven. ZS. f. Phys. **43**, 150, 1927.

Führen wir $\bar{\mathfrak{z}}_f$ in Gleichung (18) ein, so geht sie unter Beachtung von (13) bis (15) über in

$$d\bar{\mathfrak{z}}_f = \left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{z}}_f}{\partial p}\right)_{T, z_{f_1}} dp + \left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{z}}_f}{\partial T}\right)_{p, z_{f_1}} dT + (m_1 \mathfrak{z}_{f_1} - m_2 \mathfrak{z}_{f_2})\, dz_{f_1}. \quad (19)$$

Aus Gleichung (19) folgt

$$\left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{z}}_f}{\partial z_{f_1}}\right)_{p, T} = m_1 \mathfrak{z}_{f_1} - m_2 \mathfrak{z}_{f_2} \quad (20)$$

und aus Gleichung (16) unter Beachtung von (20)

$$m_1 z_{f_1} \left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p, T} + m_2 z_{f_2} \left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_2}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p, T} = 0. \quad (21)$$

Die beiden Differentialgleichungen (4) und (21) sind von grundlegender Bedeutung. Gleichung (4) muß für eine Zustandsgröße erfüllt sein, wenn x_{f_1} als unabhängige Veränderliche eingeführt wird, und Gleichung (21), wenn z_{f_1} als unabhängige Veränderliche eingeführt wird.

5. Für

$$\left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{z}}_f}{\partial z_{f_1}}\right)_{p, T} = 0 \quad (22)$$

ergibt sich aus (20) unter Beachtung von (16)

$$\bar{\mathfrak{z}}_f = m_1 \mathfrak{z}_{f_1} = m_2 \mathfrak{z}_{f_2}. \quad (23)$$

Mit Bezug auf das z_{f_1}, p- und z_{f_1}, T-Diagramm gilt dasselbe, was bereits für die Beziehung (10) mit Bezug auf das x_{f_1}, p- und x_{f_1}, T-Diagramm gesagt wurde.

6. Es kommt noch eine andere Konzentration zur Anwendung, die wir mit x bezeichnen wollen und die wir erhalten, wenn wir

$$m_{f_1} = x m_1, \quad (24)$$

$$m_{f_2} = m_2 \quad (25)$$

setzen. D. h. es werden x Mol des Stoffes 1 mit 1 Mol des Stoffes 2 gemischt, wobei x jeden Wert von 0 bis $+\infty$ annehmen kann.

Für den Zusammenhang von x mit den Volumenkonzentrationen z_{f_1} und z_{f_2} folgt aus (12) und (13)

$$z_{f_1} = \frac{x}{x+1}, \quad (26)$$

$$z_{f_2} = \frac{1}{x+1}. \quad (27)$$

Daraus folgt weiter

$$x = \frac{z_{f_1}}{z_{f_2}}. \quad (28)$$

Führen wir x als unabhängige Veränderliche ein und bezeichnen wir eine beliebige Zustandsgröße in Abhängigkeit von x mit $\overline{Z}_f$, so geht Gleichung (18) unter Beachtung von (24) und (25) über in

$$d\overline{Z}_f = \left(\frac{\partial \overline{Z}_f}{\partial p}\right)_{T,x} dp + \left(\frac{\partial \overline{Z}_f}{\partial T}\right)_{p,x} dT + m_1 \mathfrak{z}_{f_1} dx. \tag{29}$$

Aus Gleichung (29) ergibt sich

$$\left(\frac{\partial \overline{Z}_f}{\partial x}\right)_{p,T} = m_1 \mathfrak{z}_{f_1}, \tag{30}$$

Gleichung (1) geht über in

$$\overline{Z}_f = x m_1 \mathfrak{z}_{f_1} + m_2 \mathfrak{z}_{f_2}, \tag{31}$$

und der Zusammenhang von $\overline{Z}_f$ mit $\mathfrak{z}_f$ ist gegeben durch

$$\mathfrak{z}_f = \frac{\overline{Z}_f}{m_1 x + m_2}. \tag{32}$$

Aus Gleichung (31) ergibt sich unter Beachtung von (30)

$$m_1 x \left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_1}}{\partial x}\right)_{p,T} + m_2 \left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_2}}{\partial x}\right)_{p,T} = 0. \tag{33}$$

Setzen wir

$$m_{f_1} = m_1, \tag{34}$$

$$m_{f_2} = x m_2, \tag{35}$$

so erhalten wir die Ausdrücke (26) bis (33) durch Vertauschen der Indizes 1 und 2.

7. Befindet sich ein Stoff in den beiden Zuständen f und g, so setzen wir

$$\Delta \mathfrak{z}_1 = \mathfrak{z}_{f_1} - \mathfrak{z}_{g_1}, \tag{36}$$

$$\Delta \mathfrak{z}_2 = \mathfrak{z}_{f_2} - \mathfrak{z}_{g_2}, \tag{37}$$

$$\Delta \mathfrak{z}_{fg} = x_{f_1} \Delta \mathfrak{z}_1 + x_{f_2} \Delta \mathfrak{z}_2, \tag{38}$$

$$\Delta \mathfrak{z}_{gf} = x_{g_1} \Delta \mathfrak{z}_1 + x_{g_2} \Delta \mathfrak{z}_2 \tag{39}$$

und

$$\Delta \overline{\mathfrak{z}}_{fg} = m_1 z_{f_1} \Delta \mathfrak{z}_1 + m_2 z_{f_2} \Delta \mathfrak{z}_2, \tag{40}$$

$$\Delta \overline{\mathfrak{z}}_{gf} = m_1 z_{g_1} \Delta \mathfrak{z}_1 + m_2 z_{g_2} \Delta \mathfrak{z}_2. \tag{41}$$

Es folgt dann durch eine einfache Rechnung unter Beachtung von (2), (3) und (9) bzw. (16), (20) und (13):

$$\Delta \mathfrak{z}_{fg} = \mathfrak{z}_f - \mathfrak{z}_g - (x_{f_1} - x_{g_1}) \left(\frac{\partial \mathfrak{z}_g}{\partial x_{g_1}}\right)_{p,T}, \tag{42}$$

$$\Delta \mathfrak{z}_{gf} = \mathfrak{z}_f - \mathfrak{z}_g - (x_{f_1} - x_{g_1}) \left(\frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,T} \tag{43}$$

und
$$\Delta \bar{\mathfrak{z}}_{fg} = \bar{\mathfrak{z}}_f - \bar{\mathfrak{z}}_g - (z_{f_1} - z_{g_1})\left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{z}}_g}{\partial z_{g_1}}\right)_{p,\,T}, \tag{44}$$
$$\Delta \bar{\mathfrak{z}}_{gf} = \bar{\mathfrak{z}}_f - \bar{\mathfrak{z}}_g - (z_{f_1} - z_{g_1})\left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{z}}_f}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,\,T}. \tag{45}$$

Die Funktionen (42) bis (45) dienen zur Aufstellung von Gleichgewichtsbedingungen des Gemisches, wie im folgenden gezeigt wird.

8. Wir schreiben in Anlehnung an bereits vorhandene Bezeichnungen für die thermodynamischen Potentiale μ_{f_1}, μ_{f_2}, ζ_f, ferner für die Entropien $\mathfrak{s}_{f_1}$, $\mathfrak{s}_{f_2}$, $\mathfrak{s}_f$ und für die Rauminhalte $\mathfrak{v}_{f_1}$, $\mathfrak{v}_{f_2}$, $\mathfrak{v}_f$. Dann gilt für das Gleichgewicht zwischen zwei Zuständen f und g eines Gemisches
$$\mu_{f_1} = \mu_{g_1}, \tag{46}$$
$$\mu_{f_2} = \mu_{g_2}. \tag{47}$$
Damit folgt aus (38) und (39)
$$\Delta \zeta_{fg} = \Delta \zeta_{gf} = 0 \tag{48}$$
und aus (42) und (43)
$$\frac{\zeta_f - \zeta_g}{x_{f_1} - x_{g_1}} = \left(\frac{\partial \zeta_f}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,\,T} = \left(\frac{\partial \zeta_g}{\partial x_{g_1}}\right)_{p,\,T}. \tag{49}$$
Ebenso erhalten wir aus (44) und (45)
$$\frac{\bar{\zeta}_f - \bar{\zeta}_g}{z_{f_1} - z_{g_1}} = \left(\frac{\partial \bar{\zeta}_f}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,\,T} = \left(\frac{\partial \bar{\zeta}_g}{\partial z_{g_1}}\right)_{p,\,T}. \tag{50}$$

Für das thermodynamische Potential gilt unter Beachtung von (3)
$$d\zeta_f = A\mathfrak{v}_f dp - \mathfrak{s}_f dT + (\mu_{f_1} - \mu_{f_2})\, dx_{f_1}. \tag{51}$$
Es ist daher
$$\left(\frac{\partial \zeta_f}{\partial p}\right)_{T,\,x_{f_1}} = A\mathfrak{v}_f, \tag{52}$$
$$\left(\frac{\partial \zeta_f}{\partial T}\right)_{p,\,x_{f_1}} = -\mathfrak{s}_f, \tag{53}$$
und es folgt nach (52) und (53) aus (38) bzw. (42)
$$\left(\frac{\partial \Delta \zeta_{fg}}{\partial p}\right)_{T,\,x_{f_1},\,x_{g_1}} = A\Delta\mathfrak{v}_{fg}, \tag{54}$$
$$\left(\frac{\partial \Delta \zeta_{fg}}{\partial T}\right)_{p,\,x_{f_1},\,x_{g_1}} = -\Delta\mathfrak{s}_{fg}, \tag{55}$$
$$\left(\frac{\partial \Delta \zeta_{fg}}{\partial x_{g_1}}\right)_{p,\,T,\,x_{f_1}} = -\left[x_{f_1}\left(\frac{\partial \mu_{g_1}}{\partial x_{g_1}}\right)_{p,\,T} + x_{f_2}\left(\frac{\partial \mu_{g_2}}{\partial x_{g_1}}\right)_{p,\,T}\right]$$
$$= -(x_{f_1} - x_{g_1})\left(\frac{\partial^2 \zeta_g}{\partial x_{g_1}^2}\right)_{p,\,T}, \tag{56}$$
$$\left(\frac{\partial \Delta \zeta_{fg}}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,\,T,\,x_{g_1}} = (\mu_{f_1} - \mu_{g_1}) - (\mu_{f_2} - \mu_{g_2}) = \left(\frac{\partial \zeta_f}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,\,T} - \left(\frac{\partial \zeta_g}{\partial x_{g_1}}\right)_{p,\,T}. \tag{57}$$

Im Falle des Gleichgewichts wird nach (46), (47) und (49)

$$\left(\frac{\partial \Delta \zeta_{fg}}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,\,T,\,x_{g_1}} = 0 \tag{58}$$

und nach (54) bis (56)

$$d\Delta\zeta_{fg} = A\Delta\mathfrak{v}_{fg}\,dp - \Delta\mathfrak{s}_{fg}\,dT + \left(\frac{\partial \Delta\zeta_{fg}}{\partial x_{g_1}}\right)_{p,\,T,\,x_{f_1}} dx_{g_1} = 0. \tag{59}$$

Ebenso wird

$$d\Delta\zeta_{gf} = A\Delta\mathfrak{v}_{gf}\,dp - \Delta\mathfrak{s}_{gf}\,dT + \left(\frac{\partial \Delta\zeta_{gf}}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,\,T,\,x_{g_1}} dx_{f_1} = 0. \tag{60}$$

In gleicher Weise erhalten wir

$$\left(\frac{\partial \Delta\overline{\zeta_{fg}}}{\partial z_{g_1}}\right)_{p,\,T,\,z_{f_1}} = -\left[m_1 z_{f_1}\left(\frac{\partial \mu_{g_1}}{\partial z_{g_1}}\right)_{p,\,T} + m_2 z_{f_2}\left(\frac{\partial \mu_{g_2}}{\partial z_{g_1}}\right)_{p,\,T}\right]$$

$$= -(z_{f_1} - z_{g_1})\left(\frac{\partial^2 \overline{\zeta_g}}{\partial z_{g_1}^2}\right)_{p,\,T} \tag{61}$$

und

$$d\Delta\overline{\zeta_{fg}} = A\Delta\overline{\mathfrak{v}_{fg}}\,dp - \Delta\overline{\mathfrak{s}_{fg}}\,dT + \left(\frac{\partial \Delta\overline{\zeta_{fg}}}{\partial z_{g_1}}\right)_{p,\,T,\,z_{f_1}} dz_{g_1} = 0. \tag{62}$$

$$d\Delta\overline{\zeta_{gf}} = A\Delta\overline{\mathfrak{v}_{gf}}\,dp - \Delta\overline{\mathfrak{s}_{gf}}\,dT + \left(\frac{\partial \Delta\overline{\zeta_{gf}}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,\,T,\,z_{g_1}} dz_{f_1} = 0. \tag{63}$$

9. Bezeichnen wir die Wärmeinhalte mit $\mathfrak{i}_{f_1}$, $\mathfrak{i}_{f_2}$, $\mathfrak{i}_f$ und die spezifischen Wärmen bei gleichbleibendem Druck mit $\mathfrak{c}_{p f_1}$, $\mathfrak{c}_{p, f_2}$, $\mathfrak{c}_{p f}$, so gilt allgemein

$$d\mathfrak{i}_{f_1} = \mathfrak{c}_{p f_1}\,dT - A\left[T\left(\frac{\partial \mathfrak{v}_{f_1}}{\partial T}\right)_{p,\,z_{f_1}} - \mathfrak{v}_{f_1}\right]dp + \left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,\,T} dz_{f_1}, \tag{64}$$

$$d\mathfrak{i}_{f_2} = \mathfrak{c}_{p f_2}\,dT - A\left[T\left(\frac{\partial \mathfrak{v}_{f_2}}{\partial T}\right)_{p,\,z_{f_2}} - \mathfrak{v}_{f_2}\right]dp + \left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_2}}{\partial z_{f_2}}\right)_{p,\,T} dz_{f_2}. \tag{65}$$

Gleichung (21) wird nun erfüllt durch

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,\,T} = f(T)\frac{A R_1}{z_{f_1}}, \tag{66}$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_2}}{\partial z_{f_2}}\right)_{p,\,T} = f(T)\frac{A R_2}{z_{f_2}}. \tag{67}$$

Dabei bedeutet A das mechanische Wärmeäquivalent, R_1 und R_2 sind die Gaskonstanten der Stoffe 1 bzw. 2. $f(T)$ ist eine beliebige Temperaturfunktion.

Beachten wir, daß

$$m_1 R_1 = m_2 R_2 \tag{68}$$

ist, und führen wir (66) und (67) in Gleichung (21) ein, so geht sie über in

$$f(T)\, A\,(m_1 R_1 - m_2 R_2) = 0. \tag{69}$$

Wir überzeugen uns leicht, daß auch die Gleichungen (4) und (33) durch (66) und (67) erfüllt sind.

Für die im nachfolgenden zu behandelnden Gemische ergibt die Annahme

$$f(T) = n_f T \tag{70}$$

eine Übereinstimmung mit den Versuchswerten, wobei n_f eine unveränderliche Größe bedeutet.

Vernachlässigen wir die Veränderung des Rauminhalts im flüssigen und festen Zustand und führen wir (66), (67) und (70) in die Gleichungen (64) und (65) ein, so gehen sie über in

$$d\mathfrak{i}_{f_1} = \mathfrak{c}_{p f_1} dT + A\mathfrak{v}_{f_1} dp + n_f A R_1 T \frac{d z_{f_1}}{z_{f_1}}, \tag{71}$$

$$d\mathfrak{i}_{f_2} = \mathfrak{c}_{p f_2} dT + A\mathfrak{v}_{f_2} dp + n_f A R_2 T \frac{d z_{f_2}}{z_{f_2}}. \tag{72}$$

Nachdem (71) ebenso wie (72) ein vollständiges Differential sein muß, so gilt

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{c}_{p f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_T = \frac{n_f A R_1}{z_{f_1}}. \tag{73}$$

Daraus folgt durch Integration

$$\mathfrak{c}_{p f_1} = n_f A R_1 \ln z_{f_1} + F(T). \tag{74}$$

Wenn wir beachten, daß für

$$z_{f_1} = 1,$$

also für den Stoff 1 im reinen Zustand f,

$$\mathfrak{c}_{p f_1} = c_{p f_1}$$

werden muß, wobei $c_{p f_1}$ die spezifische Wärme des ungemischten Stoffes 1 im Zustand f bedeutet, so ergibt sich aus Gleichung (74)

$$F(T) = c_{p f_1},$$

und es wird

$$\mathfrak{c}_{p f_1} = c_{p f_1} + n_f A R_1 \ln z_{f_1}. \tag{75}$$

Ebenso erhalten wir aus Gleichung (72)

$$\mathfrak{c}_{p f_2} = c_{p f_2} + n_f A R_2 \ln z_{f_2}. \tag{76}$$

Setzen wir (75) und (76) in die Gleichungen (71) und (72) ein, so gehen sie über in

$$d\mathfrak{i}_{f_1} = c_{p f_1} dT + A\mathfrak{v}_{f_1} dp + n_f A R_1 d(T \ln z_{f_1}), \tag{77}$$

$$d\mathfrak{i}_{f_2} = c_{p f_2} dT + A\mathfrak{v}_{f_2} dp + n_f A R_2 d(T \ln z_{f_2}). \tag{78}$$

Wir setzen voraus, daß in dem betrachteten Zustandsgebiet die Veränderlichkeit von $c_{p f_1}$ und $c_{p f_2}$ mit der Temperatur vernachlässigbar ist und erhalten aus (77) und (78) durch Integration

$$\mathfrak{i}_{f_1} = c_{p f_1} T + A \mathfrak{v}_{f_1} p + n_f A R_1 T \ln z_{f_1} + k_{f_1}, \tag{79}$$

$$\mathfrak{i}_{f_2} = c_{p f_2} T + A \mathfrak{v}_{f_2} p + n_f A R_2 T \ln z_{f_2} + k_{f_2}. \tag{80}$$

Dabei bedeuten k_{f_1} und k_{f_2} zwei Integrationskonstanten. Bezeichnen wir die Wärmeinhalte der ungemischten Stoffe 1 und 2 mit i_{f_1} und i_{f_2}, so gilt

$$i_{f_1} = c_{p f_1} + A \mathfrak{v}_{f_1} p + k_{f_1}, \tag{81}$$

$$i_{f_2} = c_{p f_2} + A \mathfrak{v}_{f_2} p + k_{f_2}, \tag{82}$$

und wir bekommen schließlich für die Wärmeinhalte der Bestandteile 1 und 2 in der Mischung vom Zustand f

$$\mathfrak{i}_{f_1} = i_{f_1} + n_f A R_1 T \ln z_{f_1}, \tag{83}$$

$$\mathfrak{i}_{f_2} = i_{f_2} + n_f A R_2 T \ln z_{f_2}. \tag{84}$$

Es läßt sich auch beweisen, daß die Gleichungen (83) und (84) gelten, wenn wir die einschränkenden Annahmen über die Veränderlichkeit der spezifischen Wärmen und der Rauminhalte nicht machen.

Wir können nun die Ausdrücke für die Mischungswärmen aufstellen. Setzen wir für diese $\mathfrak{q}_{f_1}$, $\mathfrak{q}_{f_2}$, $\mathfrak{q}_f$, so ist nach (83) und (84)

$$\mathfrak{q}_{f_1} = \mathfrak{i}_{f_1} - i_{f_1} = n_f A R_1 T \ln z_{f_1}, \tag{85}$$

$$\mathfrak{q}_{f_2} = \mathfrak{i}_{f_2} - i_{f_2} = n_f A R_2 T \ln z_{f_2}. \tag{86}$$

Mithin ist nach (2)

$$\mathfrak{q}_f = n_f A T (R_1 x_{f_1} \ln z_{f_1} + R_2 x_{f_2} \ln z_{f_2}) \tag{87}$$

und unter Beachtung, daß

$$A R_1 m_1 = A R_2 m_2 = 1{,}985 \tag{88}$$

wird, nach (16) und (31)

$$\overline{\mathfrak{q}}_f = 1{,}985\, n_f T (z_{f_1} \ln z_{f_1} + z_{f_2} \ln z_{f_2}), \tag{89}$$

$$\overline{Q}_f = 1{,}985\, n_f T (x \ln z_{f_1} + \ln z_{f_2}). \tag{90}$$

10. Wir gehen nun dazu über, die Entropien $\mathfrak{s}_{f_1}$ und $\mathfrak{s}_{f_2}$ zu bestimmen. Für die Entropiedifferentiale gilt allgemein:

$$d\mathfrak{s}_{f_1} = \mathfrak{c}_{p f_1} \frac{dT}{T} + A \left(\frac{\partial \mathfrak{v}_{f_1}}{\partial T}\right)_{p, z_{f_1}} dp + \left(\frac{\partial \mathfrak{s}_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p, T} dz_{f_1}, \tag{91}$$

$$d\mathfrak{s}_{f_2} = \mathfrak{c}_{p f_2} \frac{dT}{T} + A \left(\frac{\partial \mathfrak{v}_{f_2}}{\partial T}\right)_{p, z_{f_2}} dp + \left(\frac{\partial \mathfrak{s}_{f_2}}{\partial z_{f_2}}\right)_{p, T} dz_{f_2}. \tag{92}$$

Vernachlässigen wir wieder die Veränderung des Rauminhalts im festen und flüssigen Zustand, so gehen die Gleichungen (91) und (92) über in

$$d\mathfrak{s}_{f_1} = \mathfrak{c}_{p f_1} \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial \mathfrak{s}_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,\,T} d z_{f_1}, \tag{93}$$

$$d\mathfrak{s}_{f_2} = \mathfrak{c}_{p f_2} \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial \mathfrak{s}_{f_2}}{\partial z_{f_2}}\right)_{p,\,T} d z_{f_2}. \tag{94}$$

Integrieren wir Gleichung (93) bei gleichbleibendem z_{f_1} unter Beachtung von (75), so erhalten wir

$$\mathfrak{s}_{f_1} = (c_{p f_1} + n_f A R_1 \ln z_{f_1}) \ln T + f(z_{f_1}). \tag{95}$$

$f(z_{f_1})$ muß die Bedingung erfüllen, daß bei Geltung der Mischungsregel für die Wärmeinhalte, also für den Grenzfall unendlicher Verdünnung des einen der beiden Stoffe in der Mischung, wofür

$$n_f = 0$$

wird, $\mathfrak{s}_{f_1}$ in den bekannten Ausdruck übergeht:

$$\mathfrak{s}_{f_1} = c_{p f_1} \ln T + k'_{f_1} - A R_1 \ln z_{f_1}, \tag{96}$$

wobei k'_{f_1} eine Integrationskonstante bedeutet. Der Vergleich von (95) mit (96) ergibt

$$f(z_{f_1}) = k'_{f_1} - A R_1 \ln z_{f_1}. \tag{97}$$

Somit wird

$$\mathfrak{s}_{f_1} = c_{p f_1} \ln T + k'_{f_1} - (1 - n_f \ln T) A R_1 \ln z_{f_1} \tag{98}$$

und ebenso nach Gleichung (94)

$$\mathfrak{s}_{f_2} = c_{p f_2} \ln T + k'_{f_2} - (1 - n_f \ln T) A R_2 \ln z_{f_2}. \tag{99}$$

Nachdem nun für die Entropien s_{f_1} und s_{f_2} der reinen Stoffe gilt:

$$s_{f_1} = c_{p f_1} \ln T + k'_{f_1}, \tag{100}$$

$$s_{f_2} = c_{p f_2} \ln T + k'_{f_2}, \tag{101}$$

können wir (98) und (99) auch schreiben:

$$\mathfrak{s}_{f_1} = s_{f_1} - (1 - n_f \ln T) A R_1 \ln z_{f_1}, \tag{102}$$

$$\mathfrak{s}_{f_2} = s_{f_2} - (1 - n_f \ln T) A R_2 \ln z_{f_2}. \tag{103}$$

Für die Gleichungen (102) und (103) gilt dasselbe, was für (83) und (84) gesagt wurde.

11. Für das Gleichgewicht einer Mischung im flüssigen und festen Zustand gilt, wenn f den flüssigen und g den festen Zustand bedeutet, in Übereinstimmung mit (46) und (47)

$$\mathfrak{i}_{f_1} - \mathfrak{i}_{g_1} = (\mathfrak{s}_{f_1} - \mathfrak{s}_{g_1}) T, \tag{104}$$

$$\mathfrak{i}_{f_2} - \mathfrak{i}_{g_2} = (\mathfrak{s}_{f_2} - \mathfrak{s}_{g_2}) T. \tag{105}$$

Wir führen in (104) und (105) die Gleichungen (79), (80) und (98), (99) ein, wobei für den festen Zustand der Index f durch den Index g vertauscht wird, fassen in A, B, C die unveränderlichen Größen zusammen und setzen

$$y_f = 1 + n_f(1 - \ln T), \tag{106}$$

$$y_g = 1 + n_g(1 - \ln T). \tag{107}$$

Dann erhalten wir zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen

$$\frac{A_1}{T_s} - B_1 \lg T_s + C_1 + y_g \lg z_{g_1} - y_f \lg z_{f_1} = 0, \tag{108}$$

$$\frac{A_2}{T_s} - B_2 \lg T_s + C_2 + y_g \lg z_{g_2} - y_f \lg z_{f_2} = 0. \tag{109}$$

12. Eine allgemeine Lösung, die die Gleichungen (4), (21) und (33) erfüllt, ist gegeben durch

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,\,T} = A R_1 z_{f_2} f(p, T, z_{f_1}), \tag{110}$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_2}}{\partial z_{f_2}}\right)_{p,\,T} = A R_2 z_{f_1} f(p, T, z_{f_1}). \tag{111}$$

Die Funktion f können wir durch die Reihe darstellen:

$$f(p, T, z_{f_1}) = \frac{a}{z_{f_1} z_{f_2}} + b + c z_{f_1} z_{f_2} + d z_{f_1}^2 z_{f_2}^2 + e z_{f_1}^3 z_{f_2}^3 + \cdots, \tag{112}$$

wobei a, b, c, ... im allgemeinen Funktionen von p und T sind. Im vorhergehenden haben wir den Fall behandelt, wo die Funktion f nur durch das erste Glied der Reihe dargestellt ist und a eine lineare Funktion von T allein ist. An anderer Stelle haben wir den Fall betrachtet, wo die Funktion f durch die beiden ersten Summanden der Reihe gegeben ist*.

Anwendungen.

Gold–Kupfer.

13. Diese Legierungen wurden von Kurnakow und Zemczuzny untersucht**. Die Schmelzkurven besitzen einen Mindestwert der Temperatur, für den die Konzentration der Schmelze und der aus ihr erstarrenden Legierung gleich sind; denn es folgt für

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z_{f_1}}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial z_{g_1}}\right)_p = 0 \tag{113}$$

* Siehe V. Fischer, Beiträge zur Thermodynamik veränderlicher Massen nebst Anwendungen. ZS. f. techn. Phys. 7, 529, 1926.

** Siehe K. Bornemann, Die binären Metallegierungen, I. Tl., Halle a. d. S. 1912, Tafel 3, Fig. 23.

aus (62) und (63) unter Beachtung von (61)

$$z_{f_1} = z_{g_1}.$$

Oberhalb dieses Mindestwertes bestehen für dieselbe Temperatur zwei verschiedene Gleichgewichtszustände.

Es gilt nun für Gold*

$$c_{ps} - c_{po} = 0{,}0323 - 0{,}0345 = -0{,}0022,$$
$$r_0 = 15{,}87,$$
$$T_{s_0} = 1337^0 \text{ abs.},$$
$$m = 197{,}2$$

und für Kupfer

$$c_{ps} - c_{po} = 0{,}1007 - 0{,}1074 = -0{,}0067,$$
$$r_0 = 43,$$
$$T_{s_0} = 1357^0 \text{ abs.},$$
$$m = 63{,}57.$$

Zur Berechnung der Unveränderlichen A, B und C aus diesen Werten in den Gleichungen (108) und (109) haben wir an anderer Stelle die Ausdrücke abgeleitet**.

$$A = -\frac{r_0 - (c_{ps} - c_{p\sigma})\, T_{s_0}}{2{,}3\, A R}, \tag{114}$$

$$B = -\frac{c_{ps} - c_{p\sigma}}{A R}, \tag{115}$$

$$C = B \lg T_{s_0} - A. \tag{116}$$

Auf Grund der vorliegenden Schmelzdiagramme ist die Annahme zulässig, daß man die Mischungswärme von Gold–Kupfer im festen Zustand vernachlässigen kann. Für die Mischungswärme im flüssigen Zustand ergibt sich aus den Versuchswerten

$$n_f = -0{,}044.$$

Damit folgt aus (106)

$$y_f = 1 - 0{,}044\,(1 - 2{,}3 \lg T). \tag{117}$$

Es ist dies ein im fraglichen Temperaturbereich wenig veränderlicher Wert, für den wir im Mittel

$$y_f = 1{,}27$$

setzen können.

---

* Die Werte für die spezifischen Wärmen, die Schmelztemperaturen und die Schmelzwärmen sind entnommen: F. Wüst, A. Meuthen und R. Durrer, Die Temperatur-Wärmeinhaltskurven der technisch wichtigen Metalle. Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurw., Heft 204, Berlin 1918, S. 45—47.

** Siehe V. Fischer, Die Berechnung der Unveränderlichen zur Bestimmung von Dampfspannungs- und Schmelzkurven. ZS. f. Phys. **43**, 143, 1927.

Wir versehen ferner die Zustandsgrößen, die sich auf flüssiges Gold beziehen, mit dem Index a, und diejenigen, die sich auf festes Gold beziehen, mit dem Index α, sowie in gleicher Weise die Zustandsgrößen des Kupfers mit den Indizes c und γ. Unter Beachtung, daß

$$z_g = 1 - z_a \quad \text{und} \quad z_\gamma = 1 - z_\alpha$$

ist, erhalten wir nun aus (108) und (109) zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen der Gold–Kupferlegierungen

$$-\frac{812,62}{T_s} - 0,2185 \lg T_s + 1,291 + \lg z_\alpha - 1,27 \lg z_a = 0, \tag{118}$$

$$-\frac{725,41}{T_s} - 0,2145 \lg T_s + 1,2065 + \lg (1 - z_\alpha) - 1,27 \lg (1 - z_a) = 0. \tag{119}$$

Der besseren Übersichtlichkeit halber fassen wir in den Gleichungen (118) und (119) die von der Temperatur abhängigen Glieder in den Ausdrücken a_a und a_c zusammen und schreiben:

$$a_a - 1,27 \lg z_a = -\lg z_\alpha. \tag{120}$$

$$a_c - 1,27 \lg (1 - z_a) = -\lg (1 - z_\alpha). \tag{121}$$

Berechnen wir a_a für eine bestimmte Temperatur und führen wir für z_a in Gleichung (120) einen Wert ein, so können wir aus (120) den zugehörigen Wert von z_α berechnen. Auf diese Weise läßt sich in einem Diagramm mit z_a als Abszissen und z_α als Ordinaten die durch (120) gegebene Isotherme aufzeichnen. Ebenso erfolgt die Aufzeichnung der durch Gleichung (121) gegebenen Isotherme. Der Schnittpunkt der beiden Kuven gibt durch seine Koordinaten die gesuchten Gleichgewichtskonzentrationen. Wir finden nun, daß sich die beiden Isothermen in zwei Punkten schneiden, entsprechend den zwei möglichen Gleichgewichtszuständen bei derselben Siedetemperatur. Mit abnehmender Temperatur rücken die beiden Schnittpunkte näher zusammen, bis wir zu einer Temperatur gelangen, bei der sich das Isothermenpaar berührt. Diese Temperatur bestimmt den Mindestwert, bei dem Gleichgewicht des Ge-

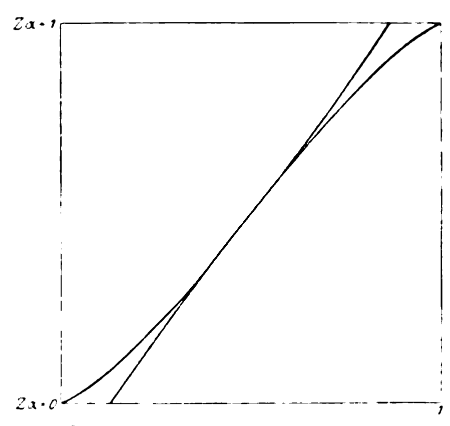


Fig. 1. Isothermenpaar von Gold–Kupfer.

misches im flüssigen und festen Zustand noch möglich ist. Unterhalb dieser Temperatur schneiden sich die Isothermen nicht mehr.

Fig. 1 zeigt den Verlauf der beiden sich berührenden Isothermen. Sie läßt auch den Verlauf der übrigen Isothermenpaare erkennen. Für den Berührungspunkt der beiden Isothermen wird nach (113)

$$z_a = z_\alpha.$$

Damit folgt aus (120) oder (121) durch Differentiation für die Richtung der Tangente

$$\left(\frac{\partial z_\alpha}{\partial z_a}\right)_T = y_f. \tag{122}$$

Fig. 2 zeigt die aus den Gleichungen (120) und (121) auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Schmelzkurven der Gold–Kupferlegierungen. Die gestrichelten Linien geben die aus den Versuchswerten von Kurnakow und Zemczuzny erhaltenen Schmelzkurven wieder. Durch eine geringe Änderung der Unveränderlichen ließe sich zwar eine vollständige Übereinstimmung erzielen, doch wurde davon abgesehen, um das Ergebnis auf Grund der derzeit bekannten Versuchswerte festzustellen.

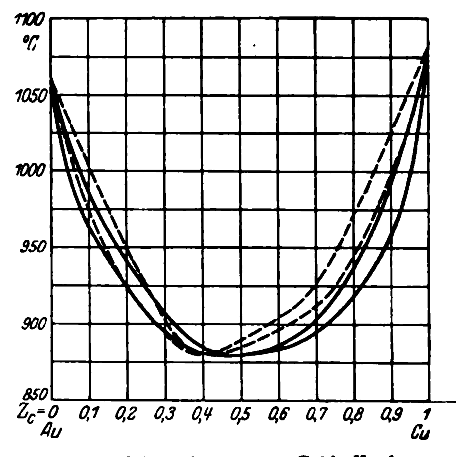


Fig. 2. Schmelzkurven von Gold—Kupfer.

14. Der Höchstwert der Mischungswärme q_f von Gold und Kupfer ergibt sich nach (10) und (85) bis (87) zu

$$q_f = q_{fa} = q_{fc} = -0{,}044\, A R_a T \ln z_a, \tag{123}$$

und es folgt daraus für die Bestimmung der Konzentration z_a, bei der der Höchstwert der Mischungswärme q_f auftritt,

$$R_a \ln z_a = R_c \ln(1 - z_a). \tag{124}$$

Zeichnen wir uns die beiden durch (124) gegebenen logarithmischen Linien mit z_a als Abszissen auf, so gibt der Schnittpunkt derselben die gesuchte Konzentration. Wir finden sie zu

$$z_a = 0{,}315.$$

Die zugehörige Siedetemperatur der Mischung folgt aus dem Diagramm (Fig. 2) zu

$$T_s = 1173^0 \text{ abs.}$$

Damit wird nach (123) $q_{f\,\max} = 0{,}26$ Cal/kg.

Es sei noch bemerkt, daß nach (102) und (103) mit dem negativen Wert von n_f bei der Mischung von flüssigem Gold und Silber eine Entropievermehrung eintritt.

II. Gemische aus drei Bestandteilen.

15. Wir schreiben für die Konzentrationen abgekürzt

$$x_{fi} = \frac{m_{fi}}{\sum_1^3 m_{fi}}, \tag{125}$$

$$z_{fi} = \frac{\frac{m_{fi}}{m_i}}{\sum_1^3 \frac{m_{fi}}{m_i}}. \tag{126}$$

Dabei ist $i = 1$ bis 3 und

$$\sum_1^3 x_{fi} = \sum_1^3 z_{fi} = 1. \tag{127}$$

Mit den Bezeichnungen des ersten Abschnittes gilt nun

$$Z_f = \sum_1^3 m_{fi}\,\mathfrak{z}_{fi}. \tag{128}$$

$$\mathfrak{z}_f = \sum_1^3 x_{fi}\,\mathfrak{z}_{fi}. \tag{129}$$

$$\overline{\mathfrak{z}}_f = \sum_1^3 m_i\, z_{fi}\,\mathfrak{z}_{fi}. \tag{130}$$

Für das Differential von Z_f schreiben wir in abgekürzter Form

$$d Z_f = \frac{\partial Z_f}{\partial p} dp + \frac{\partial Z_f}{\partial T} d T + \sum_1^3 \mathfrak{z}_{fi}\, d\, m_{fi}. \tag{131}$$

Dabei bedeutet

$$\mathfrak{z}_{fi} = \frac{\partial Z_f}{\partial m_{fi}}. \tag{132}$$

Führen wir x_{f_1} und x_{f_2} als unabhängige Veränderliche ein, so folgt aus (131), unter Beachtung, daß nach (127)

$$\sum_1^3 d x_{fi} = 0 \tag{133}$$

wird,

$$d\mathfrak{z}_f = \frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial p}\,dp + \frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial T}\,dT + (\mathfrak{z}_{f_1} - \mathfrak{z}_{f_3})\,dx_{f_1} + (\mathfrak{z}_{f_2} - \mathfrak{z}_{f_3})\,dx_{f_2}. \tag{134}$$

Mithin ist

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,\,T,\,x_{f_2}} = \mathfrak{z}_{f_1} - \mathfrak{z}_{f_3}, \tag{135}$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial x_{f_2}}\right)_{p,\,T,\,x_{f_1}} = \mathfrak{z}_{f_2} - \mathfrak{z}_{f_3}. \tag{136}$$

Für x_{f_2}, x_{f_3} und x_{f_3}, x_{f_1} als unabhängige Veränderliche ergeben sich die entsprechenden Ausdrücke aus (135) und (136) durch zyklische Vertauschung der Indizes.

Es ist ferner unter Beachtung von (133)

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial x_{f_2}}\right)_{p,\,T,\,x_{f_1}} = -\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial x_{f_3}}\right)_{p,\,T,\,x_{f_1}}, \tag{137}$$

und es folgen aus (137) durch zyklische Vertauschung zwei weitere Beziehungen.

Aus (129) erhalten wir unter Benutzung von (135)

$$x_{f_1}\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_1}}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,\,T,\,x_{f_2}} + x_{f_2}\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_2}}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,\,T,\,x_{f_2}} + x_{f_3}\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_3}}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,\,T,\,x_{f_2}} = 0 \tag{138}$$

und durch zyklische Vertauschung der unteren Indizes in (138) fünf weitere Ausdrücke.

Ebenso folgt aus (130)

$$m_1 z_{f_1}\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,\,T,\,z_{f_2}} + m_2 z_{f_2}\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_2}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,\,T,\,z_{f_2}} + m_3 z_{f_3}\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_3}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,\,T,\,z_{f_2}} = 0. \tag{139}$$

16. Für ein Gemisch in den Zuständen f und g führen wir wieder die Bezeichnungen ein

$$\Delta \mathfrak{z}_i = \mathfrak{z}_{fi} - \mathfrak{z}_{gi}, \tag{140}$$

$$\Delta \mathfrak{z}_{fg} = \sum_1^3 x_{fi}\,\Delta \mathfrak{z}_i, \tag{141}$$

$$\Delta \mathfrak{z}_{gf} = \sum_1^3 x_{gi}\,\Delta \mathfrak{z}_i \tag{142}$$

und

$$\Delta \bar{\mathfrak{z}}_{fg} = \sum_1^3 m_i z_{fi}\,\Delta \mathfrak{z}_i, \tag{143}$$

$$\Delta \bar{\mathfrak{z}}_{gf} = \sum_1^3 m_i z_{gi}\,\Delta \mathfrak{z}_i. \tag{144}$$

Es wird dann

$$\Delta \mathfrak{z}_{fg} = \mathfrak{z}_f - \mathfrak{z}_g - (x_{f_1} - x_{g_1}) \left(\frac{\partial \mathfrak{z}_g}{\partial x_{g_1}}\right)_{p,\,T,\,x_{g_2}} - (x_{f_2} - x_{g_2}) \left(\frac{\partial \mathfrak{z}_g}{\partial x_{g_2}}\right)_{p,\,T,\,x_{g_1}}, \tag{145}$$

$$\Delta \mathfrak{z}_{gf} = \mathfrak{z}_f - \mathfrak{z}_g - (x_{f_1} - x_{g_1}) \left(\frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,\,T,\,x_{f_2}} - (x_{f_2} - x_{g_2}) \left(\frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial x_{f_2}}\right)_{p,\,T,\,x_{f_1}}. \tag{146}$$

Durch zyklische Vertauschung ergeben sich aus (145) und (146) vier weitere Gleichungen für x_2, x_3 und x_3, x_1 als unabhängige Veränderliche. Mit anderen Worten, wir können in die Gleichungen (145) und (146) beliebig zwei von den drei Konzentrationen x als unabhängige Veränderliche einführen.

Gleichlautende Beziehungen wie (145) und (146) erhalten wir für $\Delta \overline{\mathfrak{z}_{fg}}$ und $\Delta \overline{\mathfrak{z}_{gf}}$ mit den Konzentrationen z als unabhängige Veränderliche.

Für das Gleichgewicht zwischen den Zuständen f und g des Gemisches gilt

$$\mu_{fi} = \mu_{gi}. \tag{147}$$

Damit folgt aus (141) und (142)

$$\Delta \zeta_{fg} = \Delta \zeta_{gf} = 0, \tag{148}$$

und es ist

$$d \Delta \zeta_{fg} = A \Delta \mathfrak{v}_{fg} dp - \Delta \mathfrak{s}_{fg} dT + \frac{\partial \Delta \zeta_{fg}}{\partial x_{g_1}} d x_{g_1} + \frac{\partial \Delta \zeta_{fg}}{\partial x_{g_2}} d x_{g_2} = 0. \tag{149}$$

Dabei wird

$$\frac{\partial \Delta \zeta_{fg}}{\partial x_{g_1}} = - \sum_1^3 x_{fi} \frac{\partial \mu_{gi}}{\partial x_{g_1}} = - \left[(x_{f_1} - x_{g_1}) \frac{\partial^2 \zeta_g}{\partial x_{g_1}^2} + (x_{f_2} - x_{g_2}) \frac{\partial^2 \zeta_g}{\partial x_{g_1} \partial x_{g_2}} \right], \tag{150}$$

$$\frac{\partial \Delta \zeta_{fg}}{\partial x_{g_2}} = - \sum_1^3 x_{fi} \frac{\partial \mu_{gi}}{\partial x_{g_2}} = - \left[(x_{f_1} - x_{g_1}) \frac{\partial^2 \zeta_g}{\partial x_{g_1} \partial x_{g_2}} + (x_{f_2} - x_{g_2}) \frac{\partial^2 \zeta_g}{\partial x_{g_2}^2} \right], \tag{151}$$

$$\frac{\partial \Delta \zeta_{fg}}{\partial x_{f_1}} = \frac{\partial \Delta \zeta_{fg}}{\partial x_{f_2}} = 0. \tag{152}$$

Ebenso wird

$$d \Delta \zeta_{gf} = A \Delta \mathfrak{v}_{gf} dp - \Delta \mathfrak{s}_{gf} dT + \frac{\partial \Delta \zeta_{gf}}{\partial x_{f_1}} d x_{f_1} + \frac{\partial \Delta \zeta_{gf}}{\partial x_{f_2}} d x_{f_2} = 0. \tag{153}$$

Entsprechende Ausdrücke erhalten wir für $\Delta \overline{\zeta_{fg}}$ und $\Delta \overline{\zeta_{gf}}$.

17. Wir gehen nun zur Aufstellung der Ausdrücke für die Wärmeinhalte in der Mischung über. Gleichung (139) ist für diese erfüllt, wenn wir setzen:

$$\mathfrak{i}_{fi} = f(p, T, z_{fi}) \tag{154}$$

und

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{fi}}{\partial z_{fi}}\right)_{p,\,T} = f(T) \frac{A R_i}{z_{fi}}. \tag{155}$$

Dies läßt sich beweisen, indem wir beachten, daß nach (127)

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_3}}{\partial z_{f_1}}\right)_{p,\,T,\,z_{f_2}} = -\left(\frac{\partial \mathfrak{i}_{f_3}}{\partial z_{f_3}}\right)_{p,\,T,\,z_{f_2}} \qquad (156)$$

ist. Es folgt dann aus (139) und (155)

$$A f(T)(m_1 R_1 - m_3 R_3) = 0. \qquad (157)$$

Mit (70) erhalten wir aus (155) in gleicher Weise wie wir (83) und (102) gefunden haben

$$\mathfrak{i}_{fi} = i_{fi} + n_f A R_i T \ln z_{fi}, \qquad (158)$$

$$\mathfrak{s}_{fi} = s_{fi} - (1 - n_f \ln T) A R_i \ln z_{fi}. \qquad (159)$$

Für das Gleichgewicht der Mischung im flüssigen Zustand f und festen Zustand g erhalten wir daraus ebenso wie (108) und (109)

$$\frac{A_i}{T_s} - B_i \lg T_s + C_i + y_g \lg z_{gi} - y_f \lg z_{fi} = 0. \qquad (160)$$

Für den flüssigen Zustand f und den gasförmigen Zustand g ergibt sich aus (158) und (159)

$$\frac{A_i}{T_s} - B_i \lg T_s + C_i + y_f \lg z_{fi} - \lg z_{gi} = \lg p. \qquad (161)$$

Die vorausgehenden Ausführungen lassen sich ohne weiteres auf ein Gemisch in zwei Zuständen und aus n Bestandteilen erweitern, wenn

$$i = 1 \text{ bis } n$$

gesetzt wird.

Erwiderung auf die Bemerkung von E. Friederich* zu meiner Mitteilung ** „Über den Mechanismus der elektrolytischen Stromleitung in Kristallen".

Von **A. Reis** in Karlsruhe.

(Eingegangen am 8. November 1927.)

Herr Friederich verlangt Beachtung für eine kurze Mitteilung „über eine Regel bei der elektrolytischen Leitfähigkeit fester Körper" ***, in der er den Zusammenhang zwischen relativer Ionenladung und Überführungszahl als „Regel" ausspricht und aus elektrostatischen Vorstellungen „erklärt". Die Regel war vorher von C. Tubandt und H. Reinhold **** gegeben worden; ebenso wurde auf die Bedeutung des Ionenvolumens in der Erörterung zwischen den genannten Verfassern und M. Le Blanc und M. Kröger † hingewiesen. Die Unmöglichkeit, die einseitige Ionenbeweglichkeit aus elektrostatischen Vorstellungen ohne einseitige Ionendeformation zu verstehen, habe ich l. c. einleitend kurz gekennzeichnet. Zu einer nochmaligen Erörterung geben mir die Äußerungen von Herrn Friederich keinen Anlaß.

* ZS. f. Phys. **45**, 449, 1927.
** Ebenda **44**, 353, 1927.
*** ZS. f. Elektrochem. **32**, 576, 1926.
**** Ebenda **31**, 84, 1925.
† Ebenda **30**, 253, 1924.

Über die Chromosphärentheorie von A. Unsöld.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 17. November 1927.)

Vor kurzem hat A. Unsöld eine neue Theorie der Chromosphäre entwickelt. Gegen diese Theorie werden einige Einwände erhoben. Im Zusammenhang damit wird auch die Chromosphärentheorie von E. A. Milne einer Kritik unterzogen.

Vor kurzem hat Herr A. Unsöld eine Theorie entwickelt, wonach der Druck in der Chromosphäre etwa $17 \cdot 10^{-8}$ Atm. betragen soll*. Andererseits müsse man, um den richtigen Intensitätsverlauf der Calciumlinien zu erhalten, über 1 qcm Sonnenoberfläche $4{,}51 \cdot 10^{19}$ Ca^+-Atome annehmen, was zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-8}$ Atm. führt**, in guter Übereinstimmung mit dem oben erwähnten Druck.

Gegen eine solche Annahme kann folgender Einwand gemacht werden:

R. H. Fowler und E. A. Milne nehmen an, daß die Photosphärentemperatur 6000^0 betrage und die Breite der K-Linie 10 Å sei. Dann ergibt die Plancksche Formel für diese Strahlung etwa $3 \cdot 10^7$ Erg $cm^{-2} sec^{-1}$. Nimmt man eine gleiche Zahl auch für die H-Linie an und zieht dann in Betracht, daß die Strahlung aus einem Raumwinkel von 2π kommt, so gelangt man zu dem Schluß, daß durch selektiven Strahlungsdruck höchstens $2{,}4 \cdot 10^{-8}$ g . cm^{-2} aufgewogen werden kann. Dies führt zu einem durchschnittlichen Druck von etwa $5 \cdot 10^{-13}$ Atm. in der Chromosphäre***. Fowler und Milne bemerken aber dazu, daß für die eigentliche Chromosphäre die oben erwähnte Linienbreite viel zu hoch angesetzt sei. In einem anderen Artikel hält Milne 0,1 Å für der Wahrheit näher, wenn man die höheren Chromosphärenschichten in Betracht zieht****. Dann muß aber auch die durch den selektiven Strahlungsdruck getragene maximale Masse entsprechend kleiner angenommen werden. Wenn nun Unsöld $4{,}51 \cdot 10^{19}$ Ca^+-Atome über jedem Quadratzentimeter Sonnenoberfläche annimmt, so entspricht dies etwa 0.003 g . cm^{-2}. Dies ist sehr viel mehr, als durch selektiven Strahlungsdruck überhaupt getragen werden kann.

* ZS. f. Phys. **44**, 806, 1927.
** Ebenda, S. 798.
*** Monthl. Not. Roy. Astr. Soc. **83**, 418, 1923.
**** Ebenda **85**, 739, 1925.

Andererseits führt aber auch Milnes Annahme eines durchschnittlichen Druckes von etwa $5 \cdot 10^{-13}$ Atm. in der Chromosphäre zu bedenklichen Konsequenzen. Unter diesem Druck und bei 5740^0 muß das Verhältnis Ca^+/Ca^{++} etwa 10^{-5} betragen. Natürlich kann ein solches Gasgemisch nicht vom selektiven Strahlungsdruck getragen werden*. Bei 5000^0 wäre das Verhältnis Ca^+/Ca^{++} gleich etwa $4{,}7 \cdot 10^{-4}$, und bei 4500^0 gleich etwa 0,013. Auch solche Gemische können nicht vom selektiven Strahlungsdruck getragen werden.

Für die höchsten Schichten der Chromosphäre wird man eine noch tiefere Temperatur annehmen müssen (wohl etwa 4000^0), dafür aber auch einen beträchtlich tieferen Druck. J. Evershed schätzt die durchschnittliche Höhe der Chromosphäre auf etwa 8000 km. Über der eigentlichen Chromosphäre befinde sich „a very faint aura of Ca^+", welche bis 14000 km reichen möge**. Natürlich wird der Partialdruck der Ca^+-Atome in der „aura" weit geringer sein als in den tieferen Chromosphärenschichten. Setzt man in Sahas Formel $p = 10^{-14}$ Atm. $= 10^{-8}$ Dyn . cm^{-2} (was für das Gebiet der „aura" eher zu viel als zu wenig sein dürfte) und $T = 4000^0$, so erhält man für Ca^+/Ca^{++} etwa 0,016. Auch dies Gasgemisch kann vom Strahlungsdruck nicht getragen werden. Beiläufig sei hier auch noch eine Untersuchung von S. R. Pike erwähnt, welcher zu dem Schluß kommt, daß in den höchsten Chromosphärenschichten der Wasserstoff stark ionisiert sein müsse. Bei der Berechnung des Ionisationsgrades glaubt Pike, die Temperatur gleich 6000^0 annehmen zu müssen: „we choose 6000^0 because the mechanism of ionisation is almost entirely photoelectric at such pressures" ***. Ich glaube jedoch, daß eine solche Annahme nicht ganz richtig ist. Beim selektiven Strahlungsdruck in den äußersten Chromosphärenschichten ist nicht die Helligkeit des unverdunkelten Photosphärenspektrums maßgebend, sondern ausschließlich die Helligkeit der in Betracht kommenden Fraunhoferschen Linien, welche nach J. Q. Stewart einer Temperatur von etwa 4000^0 entspricht ****.

Aber selbst wenn man annehmen wollte, daß in den höchsten Schichten der Chromosphäre die doppelte Ionisation des Calciums, sowie die Ionisation des Wasserstoffs und des Heliums (andere Gase kommen

* Nach Unsöld ist nämlich beim Ca^+-Atom der selektive Strahlungsdruck 1,64 mal größer als die Gravitation (l. c. S. 806). Der selektive Strahlungsdruck auf das Ca^{++}-Atom ist dagegen unmerklich klein.

** Observatory **48**, 146, 1925.

*** Monthl. Not. Roy. Astr. Soc. **87**, 60, 1926.

**** Nature **118**, 388, 1924.

für die höchsten Schichten der Chromosphäre wohl kaum in Betracht) gering sei, so wären doch noch nicht alle Hindernisse überwunden.

J. Woltjer jun. hat aus der Helligkeit der inneren Korona berechnet, daß dort durchschnittlich etwa $4,7 \cdot 10^7$ Elektronen pro Kubikzentimeter vorhanden sein müssen*. An der „Basis" der Korona, d. h. an ihrer Grenze mit der Chromosphäre, kann die Elektronendichte natürlich nicht kleiner sein. Nehmen wir die Temperatur dort gleich 4000^0 und die Elektronendichte gleich $4,7 \cdot 10^7$ an, so erhalten wir etwa $2,55 \cdot 10^{-11}$ Atm. Dies wäre also der Partialdruck der Elektronen an der Grenze zwischen Korona und Chromosphäre. Ich habe in einem früheren Artikel aus der Koronahelligkeit berechnet, daß an der Basis der Korona etwa $1,938 \cdot 10^7$ Elektronen pro Kubikzentimeter vorhanden sein müssen**. Bei 4000^0 ergibt dies einen Druck von etwa $1,05 \cdot 10^{-11}$ Atm. Wir sehen also, daß der Partialdruck der Elektronen an der oberen Grenze der Chromosphäre wohl kaum weniger als 10^{-11} Atm. betragen kann. Dies ist aber unvereinbar mit Milnes Theorie, wonach der erwähnte Partialdruck von der Größenordnung 10^{-13} Atm. (oder sogar noch weniger) sein müßte. Auf diesen Widerspruch zwischen den Berechnungen von Woltjer und von Milne habe ich bereits früher hingewiesen***.

Einen Ausweg aus diesen Schwierigkeiten bietet die Hypothese von Arthur Schuster, wonach in der Chromosphäre ein sehr großer Überschuß an Elektronen vorhanden ist****. Der Partialdruck des Elektronengases mag in den höheren Chromosphärenschichten über 100 mal größer sein als der Partialdruck aller übrigen Gase zusammengenommen. Dann hindert uns nichts, für die höheren Chromosphärenschichten den Partialdruck der Ca^+-Atome mit Milne gleich 10^{-13} Atm. (oder noch weniger) anzunehmen: der relativ hohe Partialdruck des Elektronengases (über 10^{-11} Atm.) würde eine übermäßige doppelte Ionisation des Calciums verhindern.

Der große Überschuß an Elektronen muß zu einer großen negativen Raumladung der Chromosphäre führen. Dann muß aber dort ein so großes elektrostatisches Feld entstehen, daß ein Gleichgewicht der Chromosphäre scheinbar unmöglich wäre. Zur Umgehung dieser Schwierigkeit nehme ich an, daß in der Chromosphäre eine dem Ramsauer-Effekt

* Bull. Astr. Inst. of the Netherlands **3**, 164, 1926.
** ZS. f. Phys. **41**, 66, 1927.
*** Ebenda **41**, 79 f., 1927.
**** Nature **78**, 662 f., 1908.

analoge Erscheinung zustande kommt, wodurch das gewaltige elektrostatische Feld der Chromosphäre „langsamen“ Elektronen gegenüber wirkungslos (oder beinahe wirkungslos) wird. Eine ähnliche Hypothese habe ich in einem früheren Artikel auch hinsichtlich der Korona aufgestellt *.

Weiter möchte ich noch erwähnen, daß Unsölds Gleichung (25) nur für nicht zu kleine Werte von p zulässig ist; für $p = 0$ wird diese Gleichung gröblich falsch. Auf Gleichung (25) beruht aber Gleichung (31); also wird auch letztere bei $p = 0$ gröblich falsch. Darum scheint es mir unzulässig zu sein, daß Unsöld bei seiner Chromosphärenuntersuchung den Wert der Gleichung (31) für $p = 0$ in Betracht zieht**.

Unsöld nimmt an, daß die Ca^+-Atome durch den Lichtdruck zuerst emporgehoben werden, bis ihre Ionisation eintritt, wonach sie als Ca^{++}-Atome wieder niedersinken, bis sie ein neues Elektron einfangen, vom Lichtdruck als Ca^+-Atome wieder emporgehoben werden usw. Eine solche Ansicht hat unabhängig von Unsöld auch P. A. Taylor geäußert ***. Ich finde aber, daß die Protuberanzentheorie von E. A. Milne damit schwer zu vereinigen ist. Milne nimmt an, daß in den Protuberanzen die Ca^+-Atome durch den selektiven Strahlungsdruck ungeheure Geschwindigkeiten (bis 1600 km . sec^{-1}) erhalten ****. Nach Unsöld und Taylor muß man dagegen erwarten, daß die Ca^+-Atome, noch lange bevor sie solche Geschwindigkeiten erhalten könnten, ionisiert und als Ca^{++}-Atome dem Strahlungsdruck entzogen werden.

Zum Schluß möchte ich noch erwähnen, daß Milnes Chromosphärentheorie mit dem Verhalten der Heliumlinien schwer in Einklang zu bringen ist. Ich habe darauf in einem früheren Artikel bereits hingewiesen †.

Dorpat, 14. November 1927.

---

* ZS. f. Phys. **41**, 58—63, 1927.
** l. c. S. 806.
*** Monthl. Not. Roy. Astr. Soc. **87**, 3. Fußnote zu S. 616, 1927.
**** Observatory **49**, 183, 1926.
† ZS. f. Phys. **35**, 772, 1926.

Das K-Serienspektrum des Wolframs.

Von **K. C. Mazumder** in Kalkutta.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. September 1927.)

Im Röntgenspektrum des Wolframs wird die Linie $K\alpha_3$ mit der Wellenlänge 0,218 Å in erster Ordnung beobachtet.

Von der K-Serie der Elemente mit hoher Atomnummer sind vier Linien wohlbekannt. Es sind dies α_2, α_1, β und γ, von denen γ die härteste und α_2 die weichste ist. Vor einigen Jahren beobachteten Duane und Stenstrom im Jefferson-Laboratorium der Harvard-Universität eine sehr schwache neue Linie im Spektrum dritter und vierter Ordnung des Wolframs. In den Spektren erster und zweiter Ordnung fand sich dagegen keine Andeutung. Sie entzog sich sogar der photographischen Beobachtungsmethode, die doch so viele Linien in den verschiedenen Teilen des Röntgenstrahlgebietes ans Licht gefördert hat. Schließlich ist es mir geglückt, sie in erster Ordnung zu beobachten; in Fig. 1 ist sie unverkennbar zu sehen. Dieser Erfolg beruht im wesentlichen auf der sehr großen Empfindlichkeit des zur Beobachtung benutzten Elektrometers. Auf Anregung von Herrn Prof. Duane ging ich an die Untersuchung der Absorption von Röntgenstrahlen durch Lithium. Die für das Lithium getroffene Anordnung ließ nur einen sehr kleinen Bruchteil der Strahlen, die in das Spektrometer eintreten konnten, verwenden; es war daher notwendig, die Empfindlichkeit des Elektrometers so zu vergrößern, daß die Zeigerausschläge abgelesen werden konnten. Dies gelang schließlich, so daß die Empfindlichkeit um ein Mehrfaches gesteigert wurde. Die große Empfindlichkeit ließ die Verwendung eines sehr engen Spaltes zu, so daß die Strahlen auch homogener waren.

Die Linie α_3 ist in der Theorie der Röntgenspektren insofern sehr wichtig, als sie die einzige ist, die das Auswahlprinzip verletzt. Sie ist weicher als alle übrigen Linien der K-Serie, und entspricht daher einem Übergang zwischen den Niveaus L_3 und K. Diese beiden Niveaus haben die gleiche Grundquantenzahl 1 * oder gehören zur gleichen Bahnklasse b**; das Auswahlprinzip fordert, daß kein Übergang stattfindet, wenn sich die Grundquantenzahl nicht ändert, oder wenn die betreffenden Niveaus zur gleichen Klasse gehören. α_3 scheint also eine Ausnahme vom Auswahl-

* A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien.

** D. Coster, Phil. Mag., Juni 1922.

prinzip darzustellen. Eine solche Verletzung läßt sich natürlich erwarten, weil die Atome der Antikathode der Röntgenröhre einem starken elektrischen Feld ausgesetzt sind. Die Linie kommt sehr gut zum Vorschein, wenn man eine Spannung von ungefähr 90 kV anlegt; sehr viel höhere Spannungen sind zur Beobachtung nicht geeignet.

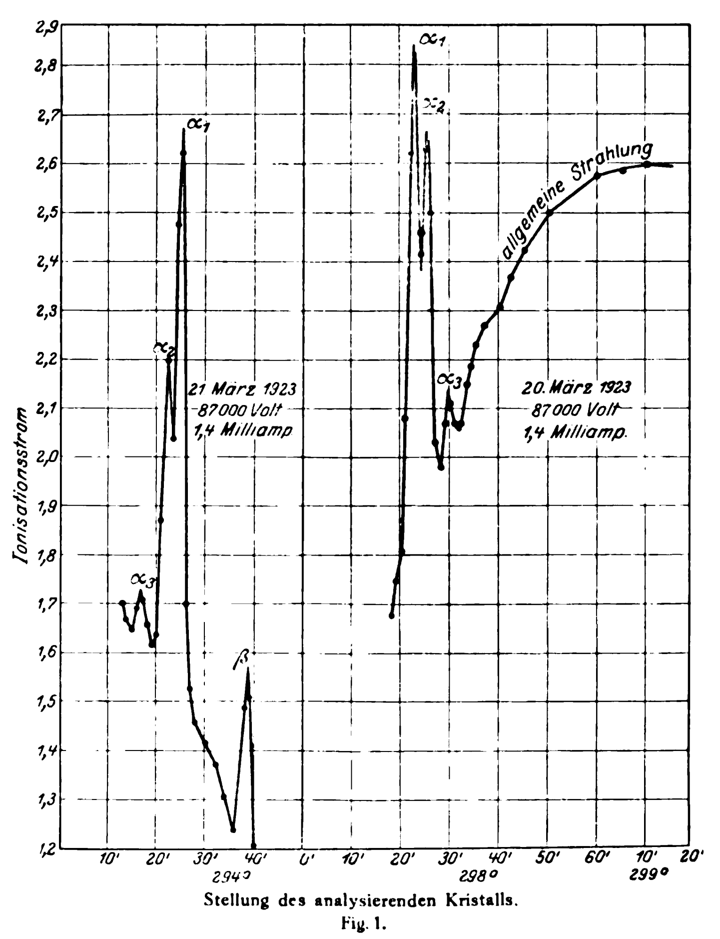


Fig. 1.

Aus der Kurve der Fig. 1 ergibt sich für die Wellenlänge ungefähr 0,218 Å; Duane gibt 0,214 Å. Die Energiedifferenz zwischen dem K- und L_3-Niveau entspricht einer Wellenlänge von 0,2165 Å.

Diese Untersuchung wurde im Jefferson-Laboratorium für Physik der Harvard-Universität im Jahre 1923 ausgeführt. Ich danke Herrn Prof. Duane herzlich für die mir zuteil gewordene Förderung und Anleitung.

Notiz über die Austrittsarbeit der Glühelektronen.

Von **Adolf Smekal** in Wien.

(Eingegangen am 29. August 1927.)

Die von G. Michel angegebene Beziehung für die Austrittsarbeit von Glühelektronen entbehrt vorläufig noch ausreichender Begründung.

Herr Michel sucht in einer eben erschienenen Veröffentlichung* darzutun, daß die Austrittsarbeiten $\Delta\varphi$ der Glühelektronen aus Oxydkathoden nicht der Schottkyschen Näherungsgleichung

$$\Delta\varphi \,.\, b = \text{const} \tag{1}$$

genügen, sondern einer Bedingung von der Form

$$\Delta\varphi \,.\, b^2 = \text{const}, \tag{2}$$

wo b in beiden Fällen dem Abstand nächstbenachbarter Metallatome gleichkommen soll. Zur Entscheidung zwischen (1) und (2) werden die Spannerschen Austrittsarbeiten benutzt, für b wird die Flächendiagonale der Oxydgitter eingesetzt. Dann zeigt sich, daß die Konstante in (2) ohne merklichen Gang herauskommt, in (1) jedoch systematische Änderungen auftreten.

Wenn das Ergebnis (2) zu Recht bestünde, wäre es immerhin so interessant, daß es sich lohnt, die Unterlagen dieses Vergleiches näher zu betrachten. Da fällt zunächst auf, daß man mit den jüngst von Espe sorgfältig neubestimmten Austrittsarbeiten von Erdalkalioxyden** auch bei (2) systematische Änderungen der „Konstante" findet, wenn man dieselben b-Werte wie Michel benutzt***. Selbst wer von einer Bevorzugung der Ergebnisse von Espe absehen wollte, müßte also zumindest die experimentellen Unterlagen noch als unzureichend, bzw. ungeklärt gelten lassen. Weiterhin ist es höchst befremdlich, daß für den gegenseitigen Minimalabstand der emittierenden Metallatome die Oxydgitter maßgebend sein sollen und nicht die Metallgitter, wie man nach dem schon recht weitgehend geklärten Mechanismus der Oxydkathoden-Emission****

---

* G. Michel, ZS. f. Phys. **44**, 403, 1927.

** W. Espe, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **5**, 46, 1927.

*** Man vgl. die Tabelle in Herrn Michels nachfolgend abgedruckter Erwiderung!

**** Vgl. insbesondere W. Espe, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **5**, 29, 1927.

erwarten sollte*. Leider scheinen hinreichend genau bekannte Daten über die in Betracht kommenden Metallgitter nur für die vierte Gruppe des periodischen Systems vorzuliegen. Kombiniert man diese mit den von Michel für die Oxyde von Si, Ti, Zr, Th benutzten Austrittsarbeiten, so zeigt sich (1) erfüllt, nicht aber (2). Mit Rücksicht auf die fragliche Sicherheit der benutzten Austrittsarbeiten wird man aber natürlich auch darauf noch keine weiteren Schlüsse gründen dürfen.

Die angenommene Bevorzugung der Beziehung (2) entbehrt damit vorläufig wohl noch jeder ausreichenden Begründung.

* Herr Michel will (briefliche Bemerkung) seine Benutzung der Oxydgitter-Abmessungen durch Hinweis auf die Additivität der Ionenradien in diesen Gittern rechtfertigen. Es kommt aber auf das Verhalten von Atomen an, nicht von Ionen. — Die Benutzung von Atomgitter-Abmessungen kann für einen Oberflächenbelag natürlich nur als Notbehelf in Frage kommen. Daß sich an der formierten Oberfläche Inseln von beschränkten Anzahlen miteinander zusammenhängender Metallatome ausbilden, wird durch den Formierungsprozeß in Verbindung mit dem kürzlich aufgeklärten Mechanismus der Elektrizitätsleitung in Ionenkristallen nahegelegt; vgl. den Vortrag des Verfassers am Physikertag zu Bad Kissingen (ZS. f. techn. Phys. 1927). Die störende Ausbildung makroskopisch feststellbarer Glühinseln darf mit dieser Art von Inselbildung natürlich nicht verwechselt werden. — Sollte der Unterschied zwischen den Ergebnissen von Spanner und Espe reell sein, so könnte man daran denken, ihn mit der Ausbildung verschiedener Typen von Oberflächenbelegen in Verbindung zu bringen (Zusatz bei der Korrektur).

Erwiderung
auf die vorstehende Notiz von Herrn A. Smekal.

Von **G. Michel** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 13. September 1927.)

In Tabelle 1 sind die Messungen des Herrn Espe entsprechend den Tabellen meiner in Rede stehenden Arbeit dargestellt.

Tabelle 1.

	$\Delta\varphi$	b	$b\,\Delta\varphi$	$b^2\,\Delta\varphi$
CaO	1,93	3,35	6,47	6,47
	1,70		5,70	5,70
SrO	1,43	3,61	5,16	5,57
BaO	1,11	3,90	4,30	5,04

Den Wert $\Delta\varphi = 1,7$ für die Austrittsarbeit des Calciumoxyds läßt Herr Espe bei der Mittelbildung unberücksichtigt, und zwar aus dem Grunde, weil er glaubt, daß an dicken Schichten gewonnene Werte wegen der möglichen „Inselbildung" überhaupt zu verwerfen seien. Nun sind aber diese Inselbildungen, die hervorgerufen werden durch feine Schichtunregelmäßigkeiten, an sich bei dünnen Schichten ebenso wahrscheinlich, wie an dicken. Tatsächlich hat Herr Espe auch an dünnen Schichten Glühinseln beobachtet und hat sie durch einen Formierungsprozeß, der übrigens auch bei dicken Schichten meistens erfolgreich ist, beseitigt. Ich glaube deshalb, daß für die Ausschließung der an dicken Schichten gewonnenen Werte kein Grund vorliegt, wenn nur während der Messung keine Inselbildung bemerkt wurde. Dies war aber offenbar nicht der Fall, denn sonst hätte Herr Espe die Werte nicht unter die Messungsergebnisse aufnehmen können.

Was nun die Verwendung dünner Schichten angeht, so haben auch diese ihre Gefahren: denn erstens ist es möglich, wenn der Aufstrich (2 bis 3 Striche einer dünnen Lösung bei Espe, von der aufgetragenen Substanz ist obendrein noch beim Formierungsprozeß ein Teil verspratzt) das Metall nicht völlig deckt, daß wegen des geringeren Emissionsvermögens des blanken Drahtes erhebliche Fehler bei der optischen Temperaturbestimmung auftreten, zweitens kann aber bei dünnen Schichten Wasserstoff aus nicht genügend entgasten Platindrähten leichter in die aktive Schicht gelangen als bei dicken, und so zu fehlerhaften Messungen Anlaß geben. (Herr Espe sagt nicht, ob vor der Aufbringung

der Oxydschicht eine Entgasung des Platindrahtes stattgefunden hat.) Aus diesen und manchen anderen Gründen bin ich der Ansicht, daß die Espeschen Messungen, so schön ihre qualitativen Resultate sind, in quantitativer Hinsicht kaum endgültig sein dürften. Diese Meinung wird bestätigt durch eine Mitteilung, die mir Herr Schmerwitz aus dem Berliner Physikalischen Universitätsinstitut zukommen ließ. Dieser hat die Austrittsarbeit der Erdalkalioxyde nach einer neuen Methode bestimmt und bis auf einige Prozente mit den Spannerschen Messungen übereinstimmend gefunden.

Wenn man alles dies berücksichtigt und wenn man ferner in Betracht zieht, daß ein Kriterium dafür, daß bei den zu vergleichenden Messungen auch korrespondierende chemische Zustände in den sehr empfindlichen dünnen Schichten geherrscht haben, nicht existiert, so wird man selbst, wenn man den Wert 1,7 ausschließt, bei einer Abweichung von etwa 15 % vom Mittel und bei nur drei Meßwerten nicht sagen können, daß die Formel nicht befriedigt sei, oder auch nur, daß ein Gang vorhanden sei.

Was nun die Frage nach dem Mechanismus der Oxydemission anbelangt, so nehme ich in Übereinstimmung mit Herrn Smekal an, daß für die Oxydemission die freien, an der Oberfläche befindlichen Metallatome maßgebend sind. Meinungsverschiedenheit besteht nur über die Berechnung des kürzesten Abstandes der Metallatome. Dabei kommt es aber ganz darauf an, was man für eine Vorstellung über die aktive Oberflächenschicht zugrunde legt. Ich glaube nicht, daß man sich dieselbe als eine konsistente metallische Haut auf der Oxydoberfläche vorstellen darf, was man ja tun müßte, wenn man die Gitterabstände des festen Metalls zur Rechnung benutzte. Ich habe deshalb bei der Berechnung des Abstandes der Metallatome angenommen, daß die aktive Schicht aus freien, an der Oxydoberfläche adsorbierten Metall- und Sauerstoffatomen besteht, die die Oberfläche in dichtester Packung bedecken.

Zum Schluß möchte ich noch bemerken, daß auch Herr A. Sommerfeld* unter Berücksichtigung der Erfahrungen beim Photoeffekt zu einer Formel (12) für die Austrittsarbeit der Elektronen gelangt, die meiner Formel (2) entspricht.

---

* Naturwiss. **15**, 825, 1927, Nr. 41.

Zur Quantentheorie der homöopolaren Valenzzahlen.

Von **F. London** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Dezember 1927.)

Die Betätigungsformen der homöopolaren Valenzkräfte lassen sich auf Symmetrieeigenschaften der Schrödingerschen Eigenfunktionen der Atome des periodischen Systems abbilden und als quantenmechanische Resonanzeffekte deuten.

§ 1. Einleitung und Inhaltsübersicht. Kürzlich wurde durch eine eingehendere Rechnung gezeigt, daß die Bindungsenergie, welche zwei neutrale Wasserstoffatome zu einer H_2-Molekel vereint, aus einer konsequenten Anwendung der Schrödingerschen Theorie und des Pauli-Prinzips zu gewinnen ist. Anderseits zeigte sich, daß bei der Wechselwirkung zweier neutraler unangeregter He-Atome, das Pauli-Prinzip nur eine Lösung zuläßt, welche gewiß nicht die Bildung von stabilen Molekülen ermöglicht*.

Wenn wirklich die dort berechneten Effekte die bekannten chemischen Tatsachen ihrem Wesen nach — und nicht nur als Resultate längerer Rechnungen — erfassen sollten, so wird man wünschen, die begrifflichen Wesenheiten, welche in der Chemie auch in komplizierten Fällen als Führer durch die Mannigfaltigkeit der möglichen Verbindungen sich bewährt haben, auch in der quantenmechanischen Beschreibung vorzufinden und sie im Zusammenhang mit der Struktur der Atome zu sehen. Man wird also vor allem versuchen, den Valenzzahlen der homöopolaren Verbindungen eine angemessene Deutung zu geben, welche sich auf die Begriffsbildungen der Wellenmechanik stützt, in entsprechender Weise wie die polaren Valenzzahlen durch die Vorstellungen von Kossel und Lewis eine fruchtbare, wenn auch noch nicht in allen Einzelheiten befriedigende Interpretation fanden.

Wenn dies gelingt, würde es möglich sein, qualitative Schlußweisen und halbempirische Methoden in ein Gebiet hineinzutragen, wo eine exakte numerische Rechnung wohl gegenwärtig aussichtslos wäre und auch nicht das Interesse hätte, welches sich zweifellos in erster Linie einer Interpretation der bewährten qualitativen Vorstellungen der Chemie zuwendet.

Es zeigt sich, daß die Gesichtspunkte, welche in der genannten Arbeit bereits mehr oder weniger bestimmt zur Charakteristik des

* W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927. Im folgenden l. c. genannt. Y. Sugiura, ZS. f. Phys. **45**, 484, 1927, hat die Rechnungen ergänzt.



quantenmechanischen Verhaltens von H und He herangezogen wurden, verallgemeinerungsfähig sind (§ 4), und zwar wie mir scheint in ziemlich eindeutiger Weise, so daß es sich jedenfalls lohnt, den Versuch zu machen, diese hypothetischen Verallgemeinerungen mit der Erfahrung zu vergleichen (§ 5). Man wird hier jedoch im Auge behalten, daß in der gegenwärtigen Chemie die Typisierung der verschiedenen Bindungsarten nicht ganz scharf ist, daß insbesondere die Arbeiten von J. Franck u. a. zu zeigen scheinen, daß die Unterscheidung „polar" und „nicht-polar" als ein wesentlich quantitativer Gegensatz anzusehen ist; weiterhin scheint offenbar in der Bezeichnung „nicht-polar" ein Sammelname für ganz wesensverschiedene Arten von chemischer Bindung vorzuliegen, unter denen die uns als „homöopolare" Bindungen interessierenden einen Spezialfall darstellen, mit welchem vermutlich die metallischen, vielleicht auch die Kohlenstoff- und gewiß die Edelgasverbindungen sowie die Komplexverbindungen nichts zu tun haben.

Immerhin ist die rein homöopolare Bindung ein Idealfall, der sich durch seine Gesetzmäßigkeiten in der Erfahrung durchaus ausgeprägt hat, wenn er auch vielleicht nie ganz rein realisiert auftritt. Von einer Theorie der homöopolaren Valenzzahlen wird man zu verlangen haben, daß sie die charakteristischen Züge der Gesetzmäßigkeiten dieses Idealfalles* richtig liefert, also vor allem die 1-, 3-, 5-, 7-Wertigkeit der Halogene, die 2-, 4-, 6-Wertigkeit und 3-, 5-Wertigkeit der Elemente in der 6. bzw. 5. Spalte des periodischen Systems, wobei man auch Aufschluß haben möchte, weshalb die erste Periode nur von der niedrigsten dieser Valenzen Gebrauch macht. Diese Züge werden von der hier vorgeschlagenen Deutung zwanglos wiedergegeben. Trotzdem wäre sie wertlos, solange es kein Kriterium gibt dafür, wann der Idealfall einer homöopolaren Bindung mit gewisser Annäherung vorliegt. Das wird in § 6 im Anschluß an eine frühere Überlegung nachgeholt. Es ergibt sich hierbei z. B. als Bestätigung einer Vermutung von Franck**, daß für die Halogenwasserstoffe überwiegend homöopolare Bindung anzunehmen ist.

Die für diesen Problemkreis in Frage kommenden formalen Tatsachen über Symmetrieverhältnisse werden in § 3 abgeleitet.

---

* Man findet hierüber eine Zusammenstellung, welche wohl noch dem heutigen Stande entspricht, in der Arbeit von H. G. Grimm und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 36, 1926. Das dort diskutierte Material habe ich besonders vor Augen gehabt; s. auch den Artikel von H. G. Grimm, Handb. d. Phys. XXIV. Berlin 1926

** J. Franck und H. Kuhn, ZS. f. Phys. **43**, 164, 1927.

§ 2. **Die Ergebnisse über homöopolare Bindung von Wasserstoffatomen.** Bei der quantenmechanischen Berechnung der Wechselwirkungsenergie zweier neutraler Atome als Funktion des Kernabstandes sind zwei Bestandteile zu unterscheiden*:

1. Einer, welchen man auffassen kann als Coulombsche Wechselwirkung der räumlichen Ladungswolken der Einzelatome. Er ergibt im Falle zweier H-Atome eine Anziehung, von der bereits der 100. Teil bewirken würde, daß bei normaler Temperatur die Atome überwiegend zusammenkleben. Der Effekt beruht auf dem Abklingen der räumlichen Ladungsverteilung wie $e^{-\frac{2r}{a_0}}$. Es erscheint berechtigt, auch für die übrigen Atome eine ähnliche Anziehung anzunehmen, denn dies exponentielle Abklingen der Ladungsverteilung nach außen ist allen Atomen gemeinsam. Gäbe es nur diesen Bestandteil in der Wechselwirkungsenergie, so gäbe es keine Valenzzahlen, alle Materie stürzte chaotisch ineinander in den zufällig vorliegenden Masseverhältnissen.

2. Die Diskontinuitäten der Chemie, welche in Gestalt des Gesetzes der multiplen Proportionen seinerzeit die Ideen der Atomistik lebendig gemacht hatten, beruhen, wie man hier sieht, nicht so sehr auf dem Atomismus der Materie. Man erhielte eine regellose Anziehung, wenn nicht zu dem bisher betrachteten Coulombschen Bestandteil der Wechselwirkungsenergie als ein typisch quantenmechanischer Effekt die sogenannten Austauschenergien treten würden, welche nun auf eine sehr charakteristische Weise die Verhaltungsweisen zweier Atome regeln.

Man hat quantenmechanisch bei N-Elektronen $N!$-fache Entartung wegen der Gleichheit der Elektronen, welche Entartung bei Annäherung der Atome teilweise aufgehoben wird. Man erhält infolgedessen eine charakteristische Mehrdeutigkeit, wenn man die Wechselwirkungsenergie als Funktion des Atomabstandes berechnet, Abstoßung oder Anziehung, je nachdem welchen Symmetriecharakter die angeregte Eigenschwingung im Konfigurationenraum hat. Diese Vieldeutigkeit wird aber wieder eingeschränkt, denn durch das Pauli-Prinzip werden nachträglich wieder alle Eigenschwingungen ausgeschlossen bis auf die eine, welche antisymmetrisch ist.

Bei Wasserstoff-Atomen hat die Rechnung ergeben, daß der Austauscheffekt (in erster Näherung) die Coulombsche Anziehung um etwa das 15- bis 20fache überwiegt, und zwar resultiert Abstoßung bzw.

* Vgl. zum folgenden die eingangs genannte Arbeit.

Anziehung, je nachdem, ob die Eigenschwingung antisymmetrisch ist oder nicht. Die Anziehung ergab sich von der Größe der Dissoziationsenergie von H_2 mit einer Gleichgewichtslage an der richtigen Stelle.

Gäbe es keinen Elektronendrall, so würde das Pauli-Prinzip nur die antisymmetrische Lösung mit Abstoßung zulassen, und es gäbe keine homöopolare Bindung. Die Tatsache der homöopolaren Chemie scheint im Zusammenhang mit dem Pauli-Prinzip ausschließlich auf dem Vorhandensein des Dralls zu beruhen. Denn hiermit hat man einen weiteren Freiheitsgrad zur Verfügung (der für die energetischen Verhältnisse hier belanglos ist) und man kann die Antisymmetrieforderung des Pauli-Prinzips durch die Koordinate des Dralls erfüllen; infolgedessen ist bei Wasserstoff die in den Schwerpunktskoordinaten symmetrische Eigenschwingung mit homöopolarer Bindung erlaubt, es ist nur erforderlich, den Drall der beiden Elektronen verschieden vorauszusetzen und antisymmetrisch zu verknüpfen.

Die Abstoßung bei der einen Wasserstoffeigenschwingung hängt offenbar damit zusammen*, daß die antisymmetrische Eigenschwingung einen Knoten hat im Gegensatz zur symmetrischen. Bereits infolge des bekannten Knotensatzes der Eigenwerttheorie müßte der Eigenwert dieser Schwingung höher liegen als der der symmetrischen, wesentlicher aber ist, daß das Vorhandensein dieses Knotens es unmöglich macht, die beiden Atome adiabatisch beliebig einander zu nähern, weil dabei der Knoten in die Singularitäten der Differentialgleichung rückt und der Schwingungsvorgang vollständig degeneriert. Es liegt nahe, allgemein die Beseitigung eines solchen Knotens aus dem Konfigurationenraum der Schwerpunktkoordinaten (welche dadurch möglich ist, daß der Antisymmetrieforderung durch die Drallfunktion genügt wird) in Zusammenhang mit homöopolaren Bindungsmöglichkeiten zu bringen. Das aber müssen wir jetzt genauer fassen.

§ 3. Die Symmetrieverhältnisse bei Systemen, die aus mehreren Atomen bestehen. 1. Es handelt sich um folgende Sachlage: Gegeben sind zwei Atome von n bzw. m Elektronen in bestimmten Zuständen. Ihre Eigenfunktionen mögen lauten $\Psi(1, 2, \ldots, n)$ bzw. $\Phi(1, 2, \ldots, m)$, wobei die Zahlen die Elektronenargumente bezeichnen. Das Pauli-Prinzip verlangt, daß Ψ und Φ in sämtlichen Argumenten antisymmetrisch sind. Wesentlich für die Termordnung der einzelnen Atome ist, daß man in erster Näherung von dem magnetischen Moment

* Worauf schon l. c. hingewiesen wurde.



der Elektronen absehen kann und sich nur für die Eigenfunktionen ψ bzw. φ der Elektronenschwerpunkte interessiert. Wenn man in höherer Näherung dann das magnetische Moment mitberücksichtigt, so erhält man Eigenfunktionen, welche sich multiplikativ aus der Eigenfunktion ψ (bzw. φ) der Schwerpunkte und einer hinzutretenden Eigenfunktion u (bzw. v) des Dralls zusammensetzen:

$$\psi(1, 2, \ldots, n) . u(1, 2, \ldots, n) \text{ bzw. } \varphi(1, 2, \ldots, m) . v(1, 2, \ldots, m). \quad (1)$$

Der Antisymmetrieforderung des Pauli-Prinzips braucht jetzt nicht in der Weise entsprochen zu werden, daß ψ (bzw. φ) in sämtlichen Argumenten antisymmetrisch ist, sondern es genügt, daß ψ und u zueinander „reziproken Symmetriecharakter“ haben; damit ist gemeint, daß ψ in den Argumenten symmetrisch ist, in welchen u antisymmetrisch ist und umgekehrt. Solche Produkte (1) aus reziproken Faktoren ergeben zwar noch nicht eine antisymmetrische Gesamtfunktion Ψ (bzw. Φ). Aber sie sind auch nicht die einzigen Eigenfunktionen, die zu dem betreffenden Eigenwert gehören: sämtliche aus (1) durch Permutation der Argumente hervorgehenden neuen Funktionen genügen der (in allen Elektronen symmetrischen) Wellengleichung mit demselben Eigenwert. Aus diesen untereinander entarteten Eigenfunktionen kann man nun ohne weiteres die antisymmetrische Gesamtfunktion Ψ (bzw. Φ) durch Linearkombinieren zusammensetzen.

Es liegt jedoch kein Grund vor, dieser Linearkombination unter den entarteten Eigenfunktionen den Vorzug zu geben. Es ist völlig gleichbedeutend und praktischer, dem Pauli-Prinzip die Fassung zu geben, daß ψ und u zueinander reziprok sind, und $\psi . u$ als die „erlaubte“ Eigenfunktion anzusehen.

Die vorhandenen Termsysteme verschiedenen Symmetriecharakters stehen in einer einfachen Beziehung zu den Zerlegungen der Zahl n in ganzzahlige Summanden*. Zur Zerlegung $n = \lambda_1 + \lambda_2 + \cdots \lambda_\nu$ gehört die Funktion

$$\psi(\overline{1, 2, \ldots, \lambda_1}, \ \overline{\lambda_1 + 1, \lambda_1 + 2, \ldots, \lambda_1 + \lambda_2}, \ldots, \ \overline{\lambda_{\nu-1} + 1, \lambda_{\nu-1} + 2, \ldots, \lambda_{\nu-1} + \lambda_\nu})$$

und die Funktion, die hierzu reziproken Symmetriecharakter hat:

$$u(\underline{1, 2, \ldots, \lambda_1}, \ \underline{\lambda_1 + 1, \lambda_1 + 2, \ldots, \lambda_1 + \lambda_2}, \ldots, \ \underline{\lambda_{\nu-1} + 1, \lambda_{\nu-1} + 2, \ldots, \lambda_{\nu-1} + \lambda_\nu}).$$

Hierbei soll bei Vertauschung unter demselben Strich stehender Argumente die Eigenfunktion ungeändert bleiben (symmetrisch), über demselben Strich stehender Argumente dagegen das Vorzeichen der Funktion

* E. Wigner, ZS. f. Phys. **40**, 883, 1927.

wechseln (antisymmetrisch). Der Fall $\lambda_\varkappa = 1$ spielt eine besondere Rolle; wir können festsetzen, es soll $\overline{1}, \overline{2}, \overline{3}$ gleichbedeutend sein mit $\underline{1, 2, 3}$, entsprechend $\underline{1}, \underline{2}, \underline{3} = \overline{1, 2, 3}$. Wir nennen Argumente, die unter (über) demselben Strich stehen, miteinander symmetrisch (antisymmetrisch) verknüpft, und übertragen diese Ausdrucksweise auch auf die Elektronen, die durch die betreffenden Schwerpunktsargumente bezeichnet werden.

Man hat zunächst so viel Symmetriecharaktere mit zugehörigen Termsystemen, wie Zerlegungen der Zahl n in ganzzahlige Summanden; aber diese Zahl wird dadurch eingeschränkt, daß die Drallfunktion u nicht jedes Symmetriecharakters fähig ist, was seinerseits aus der Beschränkung des Dralls des einzelnen Elektrons auf nur zwei verschiedene Zustände folgt. Es können in der Drallfunktion deshalb immer nur höchstens zwei Argumente miteinander antisymmetrisch verknüpft sein, und es kommen dementsprechend als Schwerpunktsfunktionen nur solche in Frage, in welchen höchstens zwei Elektronen symmetrisch verknüpft werden, welche also den Zerlegungen der Zahl n in ganzzahlige Summanden $\leqq 2$ entsprechen*.

Für die Eigenfunktionen der beiden in bestimmten Zuständen gegebenen Atome können wir also etwa schreiben:

$$\left.\begin{array}{l} (\overline{1, 2}, \overline{3, 4}, \underline{5, 6, \ldots, n}) \,.\, u(\underline{1, 2}, \underline{3, 4}, \overline{5, 6, \ldots, n}), \\ (\overline{1, 2}, \underline{3, 4, \ldots, m}) \,.\, v(\underline{1, 2}, \overline{3, 4, \ldots, m}). \end{array}\right\} \quad (2)$$

2. Wenn ich jetzt diese beiden Atome (2) als ungestörte Systeme betrachte und aufeinander wirken lasse, so erhebt sich die Frage nach den „richtigen“ Eigenfunktionen 0-ter Näherung des Gesamtsystems und ihren Symmetrieverhältnissen.

Die Antwort gibt teilweise bereits die Wignersche Theorie. Die Termsysteme und ihre zugehörigen Symmetriecharaktere dieses $(n + m)$-Körperproblems müssen wieder Zerlegungen der Zahl $n + m$ in ganzzahlige Summanden $\leqq 2$ entsprechen. Aber hier besteht jetzt eine wesentliche Einschränkung. Ich habe nicht, wie bei Wigner, ein Säkularproblem für Produkte aus $n + m$ Funktionen mit je einem Elektronenschwerpunkt als Argument, sondern für Produkte aus zwei Funktionen von n bzw. m Argumenten und bereits vorgegebenem Symmetrie-

* Das hier Rekapitulierte findet man ausführlich dargestellt und begründet bei F. Hund, ZS. f. Phys. **43**, 788, 1927.



charakter. Es handelt sich nicht um ein System von Elektronen, sondern um ein System von Atomen. Das verändert die Sachlage von Grund auf.

I. Gehen wir etwa aus von dem Produkt*,

$$\psi(\overline{1, 2}, \underline{3, 4}) \cdot \varphi(\overline{5, 6}), \tag{3}$$

so sind bei Berücksichtigung der Wechselwirkung die Eigenfunktionen 0-ter Näherung Linearkombinationen dieser Funktion mit den Funktionen, die aus ihr durch Permutation der Argumente hervorgehen. Aber im Gegensatz zum Wignerschen Falle sind hier auf diese Weise nicht sämtliche Symmetriecharaktere zu erreichen. Z. B. im vorliegenden Falle $n = 2 + 1 + 1$, $m = 2$ sieht man sofort, daß der Symmetriecharakter der Zerlegung $n + m = 6 = 2 + 2 + 2$ nicht zu erreichen ist. Denn wenn man versucht, etwa in $\psi(\overline{1, 2}, \underline{3, 4})$ die letzten Argumente durch Vertauschen und Addieren:

$$\psi(\overline{1, 2}, \underline{3, 4}) + \psi(\overline{1, 2}, \underline{4, 3})$$

symmetrisch zu verknüpfen, so erhält man nur die triviale Funktion $\psi^*(\overline{1, 2}, \overline{3, 4}) \equiv 0$ des gewünschten Symmetriecharakters. Das muß allgemein so sein: Denn durch Permutieren der Argumente der Funktion eines Atoms und Linearkombinieren kann ich immer nur Eigenfunktionen erzeugen, die zum gleichen Eigenwert (dem betreffenden Term des ungestörten Atoms) der in den Elektronen symmetrischen Differentialgleichung gehören. Die verschiedenen Symmetriecharaktere gehören aber stets zu verschiedenen** Termen der getrennten Atome. Wenn ich also durch den beschriebenen Prozeß dennoch eine Lösung anderer Symmetrie erzeuge, so kann es nur die triviale Lösung $\psi^* \equiv 0$ sein, welche zu jedem Eigenwert und zu jedem Symmetriecharakter gehört. Die einzelnen Funktionen sind eben nicht alle voneinander unabhängig ***.

II. Dagegen kann Permutieren von Argumenten, die verschiedenen Faktoren angehören, und Linearkombinieren unter Umständen zu etwas Neuem führen. Z. B.

$$\psi(\overline{1, 2}, 3) \cdot \varphi(\overline{4, 5}, 6)$$

---

* Wenn nichts Näheres angegeben wird, sind die hier und im folgenden angeschriebenen Eigenfunktionen stets als Funktionen der Schwerpunktskoordinaten allein (nicht des Dralls) zu verstehen.

** Es wäre ein Zufall, wenn sie nicht verschieden wären.

*** Bei Wigner dagegen sind alle durch Permutation der Argumente von $\psi(1) \cdot \varphi(2) \cdot \zeta(3) \ldots$ hervorgehenden Funktionen voneinander unabhängig.

hat ebenfalls $n + m = 6$; hier kann es den Symmetriecharakter der Zerlegung $6 = 2 + 2 + 2$ geben:

$$\psi(\overline{1, 2}, 3)\,\varphi(\overline{4, 5}, 6) + \psi(\overline{1, 2}, 6)\,\varphi(\overline{4, 5}, 3)$$

hat die verlangte Symmetrie.

Es ist auch ganz sinngemäß und gar nicht anders zu erwarten: Wenn ich mit Funktionen von bereits festgelegter Symmetrie operiere, kann ich nicht mehr sämtliche denkbare Symmetrieverhältnisse durch Linearkombinationen erzeugen. Neue Symmetrien (neben den vorgegebenen) können offenbar nur zwischen Argumenten entstehen, welche ursprünglich verschiedenen Eigenfunktionen angehörten.

III. Es ist jedoch unmöglich, ein Argument einem anderen bereits symmetrisch verknüpften Argument anzuschließen, ohne daß hierbei sogleich eine in drei Argumenten symmetrische Funktion entsteht, welche (wegen des Pauli-Prinzips) nicht zulässig ist.

Der Fall tritt ein z. B. bei He und H:

$$\psi(\overline{1, 2}) \cdot \varphi(3).$$

Hieran läßt sich alles sehen. Angenommen, es gäbe eine Lösung Φ des Säkularproblems, in der das Wasserstoffelektron symmetrisch an nur eines der He-Elektronen angeschlossen ist, etwa

$$\Phi(\overline{2, 3}, 1) = \psi(\overline{1, 2})\,\varphi(3) + \psi(\overline{1, 3})\,\varphi(2),$$

so ist auch jede durch Permutation der Elemente entstehende Funktion Lösung zu demselben Eigenwert, also

$$\Phi(\overline{3, 1}, 2) = \psi(\overline{2, 3})\,\varphi(1) + \psi(\overline{2, 1})\,\varphi(3),$$
$$\Phi(\overline{1, 2}, 3) = \psi(\overline{3, 1})\,\varphi(2) + \psi(\overline{3, 2})\,\varphi(1),$$

also auch die Summe:

$$2\left(\psi(\overline{2, 3})\,\varphi(1) + \psi(\overline{3, 1})\,\varphi(2) + \psi(\overline{1, 2})\,\varphi(3)\right) = \Psi(\overline{1, 2, 3}).$$

Diese Funktion ist nun gewiß nicht gerade $\equiv 0$. Da $\Phi(\overline{2, 3}, 1)$ und $\Psi(\overline{1, 2, 3})$ zum gleichen Eigenwert gehören müßten, aber verschiedenen Symmetriecharakter haben, können sie nicht beide zugleich Lösungen des Säkularproblems sein. Da aus der Existenz von Φ zwar die von Ψ folgt, nicht aber umgekehrt aus der Existenz von Ψ die von Φ, so ist jedenfalls die Annahme, daß Φ eine Lösung des Säkularproblems sei, als widerspruchsvoll zu verwerfen.



Wir erhalten also ein sehr einfaches Resultat: *Werden zwei Atomsysteme in vorgegebenen Zuständen* etwa mit den Eigenfunktionen

$$\left.\begin{array}{l}\psi(\overline{1,2},\ \overline{3,4},\ 5),\\ \varphi(\overline{6,7},\ \underline{8,\ 9,\ 10}),\end{array}\right\}\ \text{also mit den Zerlegungen}\ \left\{\begin{array}{l}5=2+2+1,\\ 5=2+1+1+1,\end{array}\right.$$

miteinander in Wechselwirkung gebracht, so gibt es neben den ursprünglichen symmetrischen Verknüpfungen als *neu hinzukommende* nur solche, welche *unverknüpfte* Elektronen *verschiedener* Atome zusammenschließen.

Im vorliegenden Falle kann also nur 5 mit 8, 9 oder 10 verknüpft werden, welche drei Möglichkeiten im übrigen nicht voneinander zu unterscheiden sind, da φ in 8, 9, 10 antisymmetrisch ist. Ob diese neue Verknüpfung *tatsächlich* eintritt, das hängt davon ab, ob der zugehörige Elektronendrall befähigt ist, eine antisymmetrische Verknüpfung einzugehen, das ist z. B. unmöglich, wenn sämtliche in Betracht kommenden Elektronenimpulse parallel gerichtet sind. In diesem Falle können dann keine symmetrischen Verbindungen von Atom zu Atom eintreten, und dem Symmetriecharakter des Gesamtsystems korrespondiert einfach die Zerlegung der Summe, also im vorliegenden Falle

$$5+5=2+2+1+2+1+1+1,$$

während die vorher besprochene Symmetrie der Zerlegung

$$5+5=2+2+2+2+1+1$$

entspricht. Außer diesen beiden Möglichkeiten aber können keine weiteren beim Zusammenbringen der betreffenden Atome entstehen.

IV. Besteht die Eigenfunktion eines Atoms nur aus paarweise symmetrisch verbundenen Argumenten (ψ $(\overline{1,2},\ \overline{3,4},\ \overline{5,6},\ \overline{7,8})$ z. B. Edelgase!), so kann das Hinzutreten eines fremden Atoms überhaupt keine neue symmetrische Verknüpfung hervorrufen.

Tritt zu zwei Atomen, welche bereits miteinander in Wechselwirkung gebracht sind und durch eine Eigenfunktion bestimmten Symmetriecharakters beschrieben werden, ein *drittes* Atom, so kann man die früheren Überlegungen ohne weiteres übertragen. Man betrachtet die zwei ersten Atome als ein System für sich, dann hat man wieder im ganzen zwei Systeme vorgegebener Symmetrie in Wechselwirkung zu bringen.

V. Aber hier kommt es — und das ist für die Anwendung auf die Chemie entscheidend — auf die **Reihenfolge** an, in der die Atome zusammengebracht werden. Seien etwa die Eigenfunktionen der drei Atome:

$$\begin{aligned} &\psi\ (1), \\ &\varphi\ (2), \\ &\chi\ (\overline{3,4},\ \overline{5,6},\ \overline{7,8},\ \underline{9,10}) \end{aligned}$$

(man denke an H-, H-, O-Atome). Betrachtet man hier zunächst die H-Atome für sich und wählt die in den Argumenten von ψ und φ symmetrische Lösung des Säkularproblems

$$\psi(1)\,\varphi(2) + \psi(2)\,\varphi(1)$$

(wir wissen *, daß diese Linearkombination der H_2-Molekel entspricht!), so haben wir eine Konfiguration vor uns, welche nach IV. mit keinem dritten Atom eine symmetrische Verknüpfung mehr eingehen kann.

Wählt man hingegen als Ausgangssystem ein O- und ein H-Atom in symmetrischer Verknüpfung, so sieht man ohne weiteres, daß jetzt auch das andere H-Atom in der gleichen Weise angeschlossen werden kann. In der Chemie ist es in der Tat ein ganz prinzipieller Unterschied, ob ich H_2 mit O zusammenführe oder HO mit H, ein Unterschied, der sich mit den Begriffen der klassischen Mechanik wohl überhaupt nicht erfassen läßt.

Noch einen Punkt möchte ich kurz erwähnen. Die Angabe des Symmetriecharakters bestimmt im allgemeinen den Term noch nicht ganz eindeutig. Zur Zerlegung $n = \underbrace{2 + 2 + \dots 2}_{a_2} + \underbrace{1 + 1 + \dots 1}_{a_1}$ in a_1 Einsen und a_2 Zweien, gehört nicht ein einziger Term, sondern

$$\frac{n!\,(a_1 + 1)}{a_2!\,(a_1 + a_2 + 1)!} \text{ Terme **}.$$

Diese Terme, welche zwar in vielen Fällen zusammenfallen *** und miteinander kombinieren, korrespondieren den verschiedenen Möglichkeiten, den Drall auf die einzelnen Zustände zu verteilen, derart, daß es zu **jeder** solchen Verteilung — also insbesondere zu jedem Zustand der getrennten Atome — genau **einen** Term gibt. Aber eine adiabatische Zuordnung dieser Verteilungen zu den hier auseinanderfallenden Termen ist wegen Durchgang durch eine Stelle der Entartung nicht eindeutig durchzuführen. Ich erwähne diese Feinstruktur hier der Vollständigkeit halber, sie ist für das folgende nicht von Interesse, womit die Notwendigkeit, sie genau zu untersuchen, nicht bestritten werden soll.

---

* l. c. § 4.

** E. Wigner, l. c.

*** W. Heitler, ZS. f. Phys. **46**, 47, 1927, bezeichnet diese Fälle als „Ausartung".

§ 4. Quantenmechanische Deutung des Valenzbegriffs. 1. Die ungemein charakteristischen Symmetriemöglichkeiten, die bei dem Zusammenbringen mehrerer Atome in Erscheinung treten, legen die Vermutung nahe, sie mit den Möglichkeiten chemischer Bindung, welche durch die Valenzbeziehungen geregelt werden, in Zusammenhang zu bringen. Wenn man sich daran erinnert, daß es bei der Bildung der H_2-Molekel ganz entscheidend darauf ankam, daß für die Elektronen der beiden Atome eine symmetrische Schwerpunktsfunktion — trotz Pauli-Prinzip — zulässig war, so wird man dazu geführt, folgende Annahme zu machen:

A. Vermehrt sich beim Zusammenbringen von zwei ursprünglich getrennten Atomsystemen die Anzahl der symmetrisch verknüpften Paare von Elektronenschwerpunkten um ein weiteres, so bedeutet dies die Betätigung und die Absättigung einer homöopolaren Valenz.

Ein Argument einer Atom eigenfunktion, welches zu einer solchen symmetrischen Verknüpfung zur Verfügung steht, wird man daher einer „freien homöopolaren Valenz" zuordnen, das Elektron, welches durch das betreffende Argument beschrieben wird, als „Valenzelektron" bezeichnen. Nur Elektronen, welche nicht bereits symmetrische Verknüpfungen eingegangen sind, kommen als Valenzelektronen in Frage (III). Die Valenzzahl wird also gegeben durch die Anzahl der Einsen in der Zerlegung der Elektronenzahl des Atoms, welche dem Symmetriecharakter des betreffenden Atomzustandes entspricht.

2. Es erscheint mir wichtig hervorzuheben, daß der hier beschriebene Begriff der Valenz mit dem der Chemie wirklich formal äquivalent ist, d. h. denselben formalen Verknüpfungsregeln genügt:

Eine freie Valenz, welche durch eine entsprechende freie Valenz eines anderen Atoms abgesättigt ist, scheidet wirklich für alle anderen Prozesse aus, sie kann nicht etwa noch eine weitere Valenz absättigen *. Das folgt einfach aus Satz III, daß symmetrisch gebundene Elektronen mit einem neu hinzutretenden Elektron bestenfalls ein in drei Argumenten symmetrisches Aggregat bilden können; ein solches ist aber wegen des Pauli-Verbotes auszuschließen.

Eine freie Valenz einer Gruppe von Atomen — also eines ungesättigten Moleküls oder Radikals — ist wirklich die Eigenschaft

* Ein derartiger „Absättigungssatz" müßte auch in einer Theorie der polaren Bindung abgeleitet werden. Ein solcher Nachweis konnte jedoch von der Kosselschen Theorie nicht erbracht werden, wie von Nernst wiederholt hervorgehoben wurde. Vielleicht wird er jetzt eher möglich sein.



eines ganz bestimmten Atoms, nicht etwa eine Resultierende für die ganze Atomgruppe. Das folgt unmittelbar aus Satz V, welcher die Abhängigkeit der Verknüpfungsmöglichkeiten von der Reihenfolge in der Zusammenführung der Atome hervorhob*. Hiermit ist aber die Möglichkeit einer Darstellung der Moleküle durch Strukturformeln mit „Valenzstrichen", wie sie in der Chemie üblich sind, gewonnen, wodurch die formale Gleichwertigkeit des hier vorgeschlagenen Valenzbegriffes mit dem der Chemie evident ist.

3. Die Elektronen eines Atoms, welche von jeglicher Valenzbetätigung ausscheiden, weil ihre Schwerpunktskoordinaten bereits innerhalb der einzelnen Atomeigenfunktion symmetrisch verbunden sind, müssen wegen des Pauli-Prinzips paarweise antiparallel gerichteten Drall haben, welcher seinerseits antisymmetrisch zu verknüpfen ist.

Die Valenzelektronen eines Atoms dagegen haben miteinander antisymmetrisch verknüpfte Schwerpunktskoordinaten und dementsprechend ist ihre Drallfunktion symmetrisch.

Der resultierende Drall antisymmetrisch verknüpfter Drallfunktionen ist stets gleich 0. Dagegen bedeutet symmetrische Verkopplung der Drallfunktionen, daß die Drallvektoren im schwachen äußeren Felde sich sämtlich parallel einstellen, daß sie sich also bei n Elektronen zu einem resultierenden Drall von der Größe $n \frac{h}{4\pi}$ zusammensetzen**. Der resultierende Impuls des Elektronendralls im schwachen äußeren Felde ist maßgebend für die Multiplizität M des betreffenden Atomterms, es ist bekanntlich

$$M = n + 1$$

bei n symmetrisch verknüpften Drallfunktionen. Die Multiplizität eines Terms steht also in unmittelbarem Zusammenhang mit der Anzahl der freien homöopolaren Valenzen des Atoms:

Die Wertigkeit ist um 1 kleiner als die Multiplizität des betreffenden Atomzustandes und gleich dem resultierenden Elektronendrall im schwachen Felde, gemessen in Einheiten $\frac{h}{4\pi}$.

* Aus dem dort angeführten Beispiel ist zu entnehmen, daß die Verknüpfung nicht H—H—O, sondern H—O—H lautet.

** W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 239, 1927; im starken Magnetfelde werden die Drallvektoren voneinander losgekoppelt und sie stehen im allgemeinen nicht parallel.

Wird eine Valenz abgesättigt, so muß das fremde Elektron seinen Drall antisymmetrisch mit dem eines Valenzelektrons verknüpfen; dazu aber ist notwendig, daß das fremde Elektron antiparallelen Drall hat. Bei der Absättigung der betreffenden Valenz vermindert sich der resultierende Drall um eine Einheit. Stellt das zu bindende Atom zwei Valenzelektronen zur Verfügung, so kann der Fall eintreten, daß beide Elektronen sich antiparallel und antisymmetrisch mit dem Drall von zwei Valenzelektronen des ursprünglichen Atoms verknüpfen, dann vermindert sich der Gesamtdrall um zwei Einheiten und man wird von einer Doppelbindung reden. Es braucht aber auch nur das eine Elektron in dieser Weise verbunden zu sein; dann hat man eine einfache Bindung. Die homöopolaren Valenzen sind abgesättigt, wenn der Gesamtelektronendrall des ganzen Systems Null ist*.

§ 5. Die Erfahrung. Bei der Untersuchung der einzelnen Atome auf ihre Wertigkeitsverhältnisse hin wird man vor allem die Atomzustände in Betracht ziehen, welche dem Grundzustand unmittelbar benachbart sind, insbesondere werden die Zustände, welche nur durch Anregung der Hauptquantenzahl zu erreichen sind, für die üblichen chemischen Versuchsbedingungen in den Hintergrund treten und sollen hier nicht betrachtet werden.

Bei der Diskussion der Anordnungsverhältnisse der Elektronen im einzelnen werden wir uns mehrfach auf eine Bemerkung von Heisenberg** stützen, welche auf Betrachtungen über die Vorzeichen von Resonanzeffekten beruht und die ganz allgemein auch durch die spektroskopischen Tatsachen bestätigt wird:

B. Bei vorgegebenen Zuständen der Elektronen eines Atoms, ist unter den Termen, die den verschiedenen Symmetriecharakteren entsprechen, derjenige (infolge Resonanzwechselwirkung) der tiefste, dessen Eigenfunktion in den Elektronenschwerpunkten antisymmetrisch ist. Zu diesem tiefsten Term gehört dann die höchste Multiplizität, da der zugehörige Elektronendrall symmetrisch zu verknüpfen ist.

Eine große Anzahl der Elektronen eines Atoms ist zwangsläufig paarweise symmetrisch verknüpft, dadurch, daß ein Zustand hinsichtlich der Schwerpunktskoordinaten zweifach besetzt ist, und erst

---

* Zu ähnlichen Aussagen über die Drallkopplung in Molekülen ist H. Ludloff (Naturwissensch. **15**, 409, 1927) durch eine Untersuchung an Bandenspektren gelangt.

** W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 257, 1927.



durch den Drall dem Pauli-Prinzip entsprochen wird*. Diese Elektronen** scheiden von jeder Valenzbetätigung von vornherein aus. Die Atomelektronen, die nicht zu solchen Zweierschalen gehören, werden wegen B den Zustand mit antisymmetrischer Schwerpunktfunktion vorziehen, sie kommen somit alle als Valenzelektronen in Betracht.

Daneben kann es auch solche Zustände geben, in denen einige dieser zuletzt genannten Elektronen paarweise symmetrisch (bezüglich ihrer Schwerpunktkoordinaten) miteinander verknüpft sind, diese liefern dieselben Valenzzahlen, wie die Anordnung, in der die betreffenden Elektronenpaare zu einer Zweierschale gehören. Wir brauchen also ohne Beschränkung der Allgemeinheit nur die letzteren Anordnungen zu betrachten und wollen dementsprechend für die nicht in solchen Zweierschalen befindlichen Elektronen hier stets voraussetzen, daß ihre Schwerpunktseigenfunktion antisymmetrisch ist. Dann gibt die Anzahl der einfach besetzten Zellen unmittelbar die Valenzzahl des Atoms in dem betreffenden Zustand an.

Bei den Edelgasen im Grundzustande sind alle Elektronen in Zweierschalen angeordnet und die Elektronenimpulse neutralisiert, sie haben keine homöopolare Valenzen verfügbar. Erst wenn man die sehr beträchtliche Anregungsenergie überwindet, kann man an dieser Anordnung etwas ändern.

Die Halogene haben 7 Elektronen gleicher Hauptquantenzahl. Gewöhnlich denkt man sie sich folgendermaßen angeordnet (n, l, m_l bedeuten die üblichen Quantenzahlen, die unteren abgeschlossenen Schalen lassen wir weg):

Quantenzahl	0	1			2				
l	0	1			2				
m_l	0	−1	0	1	−2	−1	0	1	2
Anzahl der Elektronen . . .	2	2	2	1					
oder . . .	2	2	1	2					
oder . . .	2	1	2	2					

das bedeutet Einwertigkeit (die beiden letzten Anordnungen besagen nichts neues). Den 3-, 5-, 7-wertigen Halogenen geben wir die Anordnungen:

* Wir wollen diese Konfiguration eine „Zweierschale“ nennen. Alle abgeschlossenen Schalen setzen sich aus Zweierschalen zusammen.

** Man kann sie den betreffenden zweifach besetzten Zuständen zuordnen, allerdings nicht willkürfrei.

Quantenzahl l . . .	0	1			2					
Quantenzahl m_l . .	0	—1	0	1	—2	—1	0	1	2	Wertigkeit
Anzahl der Elektronen	2	2	1	1	1					3 wertig
	2	1	1	1	1	1				5 „
	1	1	1	1	1	1	1			7 „

wobei die verschiedenen Möglichkeiten, die m_l-Werte zu besetzen, nicht interessieren und weggelassen wurden*.

Bekanntlich wird das hier geforderte Betreten der Schale $l = 2$ im Aufbau des periodischen Systems nicht zwei Stellen hinter den Halogenen vollzogen. Das ist dort (im periodischen System, also bei K, Rb, Cs) sehr erstaunlich und man sucht es damit zu erklären, daß wegen zu großer Wasserstoffunähnlichkeit der Energiesprung von $l = 1$ bis $l = 2$ zu groß ist. Hier wird die Wasserstoffunähnlichkeit bei 7 (statt 9) Elektronen noch nicht so beträchtlich sein wie bei den Alkalien, wesentlicher aber ist, daß hier die Dissoziationsenergie noch zur Verfügung steht, also kurz gesagt, daß die für Nichtbetretung der Schale $l = 2$ ad hoc gemachten Erklärungen hier gewiß nicht am Platze sind.

Wohl aber wird man das Eintreten dieser 3-, 5-, 7-wertigen Konfigurationen dann ausschließen müssen, wenn das Niveau $l = 2$ gar nicht vorhanden ist, also in der L-Schale. Demzufolge fordern wir für Fluor nur Einwertigkeit.

In der Tat hat die Erfahrung für F im Gegensatz zu Cl, Br, J in sämtlichen Verbindungen stets nur Einwertigkeit geliefert. Die bisher versuchten Deutungen der Valenzzahlen konnte dieser Ausnahmerolle des F nicht Rechnung tragen. Es kommt bei unserer Deutung nicht nur auf die Anzahl der vorhandenen Elektronen, sondern in ganz bestimmter Weise auch auf den „Lückenwert“ an, aber keine dieser beiden Zahlen ist, für sich allein genommen, ausreichend, die Valenzzahlen zu bestimmen.

Man überzeugt sich weiterhin leicht, daß 2-, 4-, 6-Wertigkeit bei Halogenen ausgeschlossen ist, dazu müßte eine ungerade Anzahl ≥ 3 von Elektronenschwerpunkten symmetrisch verknüpft sein; das aber ist wegen der Beschränkung der Werte des Dralls auf zwei Möglichkeiten ausgeschlossen.

---

* Die in all diesen Tabellen stehenden Elektronenzahlen sind nichts anderes als die dem betreffenden Term entsprechende Zerlegung der Partikelzahl in ganzzahlige Summanden < 2.

In der Reihe der unter Sauerstoff stehenden Elemente sind sechs Elektronen gleicher Hauptquantenzahl vereinigt. Man hat folgende Möglichkeiten:

l	0		1				2			Valenz	Multiplizität
m_l	0	−1	0	1	−2	−1	0	1	2		
Anzahl der Elektronen	2	2	2							0 wertig	Singulett
	2	2	1	1						2 „	Triplett
	2	1	1	1	1					4 „	Quintett
	1	1	1	1	1	1				6 „	Septett

Der Grundterm dieser Stoffe ist sowohl theoretisch (infolge Resonanz (B)) wie experimentell* ein Tripletterm. Infolgedessen verhalten sie sich im unangeregten Zustand nicht etwa wie Edelgase. Man erhält 2-, 4-, 6-Wertigkeit für S, Se, Te. Für die erste Horizontale des periodischen Systems ist wieder $l = 2$ auszuschließen, darum erwarten wir: Sauerstoff ist ausgesprochen nur 2-wertig und nicht 4- oder 6-wertig. Das ist ebenfalls in sehr charakteristischer Weise in Wirklichkeit der Fall. Man hat z. B. nur OCl_2, aber SCl_4, SF_6, $SeCl_2$, $SeCl_4$, SeF_6, $TeCl_4$, TeF_6, TeO_2, TeO_3 usw.

Bei den Elementen N, P, As, Sb, Bi der vorhergehenden Kolonne treten folgende Möglichkeiten auf:

l	0		0				2			Valenz	Multiplizität
m_l	0	−1	0	1	−2	−1	0	1	2		
Anzahl der Elektronen	2	2	1							1 wertig	Duplett
	2	1	1	1						3 „	Quartett
	1	1	1	1	1					5 „	Sextett

Hier ist als Grundterm ebenfalls wegen Resonanz (B) ein Quartetterm zu erwarten und auch tatsächlich* gefunden. Daher wird die Einwertigkeit durch den dreiwertigen Zustand verdeckt, sie ist auch tatsächlich bei diesen Stoffen nie gefunden worden. Stickstoff sollte als Stoff der ersten Reihe wiederum nur die 3-wertige Konfiguration zeigen. In der Tat gibt es nur NCl_3, aber PCl_3 und PCl_5, $AsCl_3$ und $AsCl_5$, $SbCl_3$ und $SbCl_5$. Es kommt allerdings auch 5-wertiger Stickstoff vor, aber diese Verbindungen erklären sich offenbar dadurch, daß das fünfte Elektron abionisiert wird, und in der Tat scheint die fünfte Valenz bei Stickstoff stets typische Ionenverbindungen einzugehen, man

---

* R. H. Fowler und D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) 107, 31, 1925.

denke an das (NH_4)-Ion*. Nach Abionisierung eines Elektrons hat man die vierwertige Konfiguration:

l	0		1	
m_l	0	−1	0	1
Anzahl der Elektronen . .	1	1	1	1

welche uns sogleich auch bei Kohlenstoff begegnen wird. Dementsprechend findet man auch bei diesen Stickstoffverbindungen eine charakteristische Analogie zu typischen Kohlenstoffverbindungen:

$$\left[\begin{array}{c} H \\ | \\ H-N-H \\ | \\ H \end{array}\right]-Cl, \quad \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-N-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}\right]-J, \quad \left[\begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5-N-C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5 \end{array}\right]-J$$

auch asymmetrische Verbindungen, z. B.**:

$$\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_6H_5-N-C_7H_7 \\ | \\ C_3H_5 \end{array}\right]-Br.$$

Ebenso scheint HNO_3 im wasserfreien Zustand die Konstitution einer „Pseudosäure" zu haben***

$$(HO)^- - (NO_2)^+.$$

NO_2 wäre hier also als Kation beteiligt. Wie die Nitrate aufzufassen sind, scheint noch nicht aufgeklärt zu sein.

In der Kohlenstoffreihe hat man die Anordnungsmöglichkeiten:

l	0		1		Wertigkeit
m_l	0	−1	0	1	
Anzahl der Elektronen	2	2			0 wertig
	2	1	1		2 „
	1	1	1	1	4 „

* Vgl. A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, S. 258 ff. Braunschweig 1920. Ich möchte hier auf die Wernerschen Anschauungen nicht näher eingehen. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß die Wernerschen „Nebenvalenzen" vielfach in ähnlicher Weise wie hier bei N zu interpretieren sind.

** Pope und Peachey, Trans. chem. soc. 77, 1127 1899.

*** A. Hantzsch, ZS. f. Elektrochem. 29, 221, 1923.



Hier nimmt — im Gegensatz zu den bisher betrachteten Gruppen — der Stoff aus der ersten Horizontalreihe (C) bezüglich seiner Maximalvalenz theoretisch sowie empirisch keine Sonderstellung ein. Die erste Anordnung (2,2), die gewöhnlich angenommen wird, ist jedenfalls nicht geeignet, die Tatsachen der Kohlenstoffchemie mit der hier als „homöopolar" bezeichneten Bindungsweise wiederzugeben; sie gehört wegen B wohl auch nicht zum tiefsten Zustand. Die Zweiwertigkeit tritt bei C sehr zurück (CO), bei den anderen Stoffen dieser Gruppe ist sie aber ganz charakteristisch, es gibt SiS, GeO, $GeCl_2$, SnO, $SnCl_2$ usw. Auch CO hat ausgesprochen nicht etwa den Charakter einer unabgesättigten Verbindung. Die 4-wertigen Kohlenstoffverbindungen werden durch die letzte Anordnung dargestellt; inwieweit die besonderen Merkmale der Kohlenstoffverbindungen auf der hochgradigen räumlichen Symmetrie des Atoms im 4-wertigen Zustand beruhen — die vorgeschlagene Konfiguration hat räumlich den Aufbau einer Edelgasschale, aber mit dem Unterschiede, daß sämtliche homöopolaren Valenzen frei zur Verfügung stehen —, wäre wichtig zu untersuchen. Die edelgasartige Natur der Kohlenstoffkonfiguration scheint sich auch in der oben diskutierten Neigung des Stickstoffs zu äußern, unter Ionisation diesen „Edelgaszustand" anzustreben.

§ 6. Die Grenze zwischen homöopolarer und polarer Bindung. Schreitet man noch eine Kolonne im periodischen System zurück, so gelangt man zu Stoffen, bei denen bereits ein polarer Charakter in den Verbindungen deutlich zum Ausdruck kommt. Die Aufgabe, die sich hier also erhebt, wäre, ein Kriterium dafür zu gewinnen, welche der beiden Bindungsarten eintritt. Wir knüpfen dazu an eine frühere Überlegung* an.

In Fig. 1 sind (ähnlich wie l. c. Fig. 2) die Potentiale** der homöopolaren Bindung (H) und der Ionenbindung (I) eingetragen, wie sie sich etwa ergeben, wenn man die Wechselwirkung zweier neutraler Atome bzw. der entsprechenden Ionen als Störung von unendlicher Entfernung der Körper voneinander ausgehend berechnet. Charakteristisch ist für den Verlauf der Kurven, daß bei einiger Entfernung der Atome das homöopolare Potential annähernd konstant $= 0$ ist $\left(\sim e^{-\frac{2R}{a_0}}\right)$, das Ionenpotential aber wie $E_\infty - \frac{Z^2 e^2}{R}$ verläuft (hierbei ist $Z =$ Ionisationsgrad,

* l. c. § 5.

** Das Wort „Potential" hier im bekannten übertragenen Sinne verstanden.

E_∞ = Ionisationsenergie + Elektronenaffinität). Die relative Lage der beiden Kurven zueinander ist also in diesem Bereich wesentlich durch die Größe der Ionisationsenergie, der Elektronenaffinität und des Ionisationsgrades bestimmt.

Die Kurven in Fig. 1 sind zunächst berechnet ohne Rücksicht darauf, daß die beiden Bindungsweisen sich gegenseitig beeinflussen könnten. Das ist dann aber nicht berechtigt, wenn die beiden Kurven (von ∞ ausgehend) sich nahe kommen oder schneiden. Man hat dann Entartung (zweifacher Eigenwert), und die „richtigen" Eigenfunktionen nullter Näherung sind als Linearkombinationen der Ionen- und der homöopolaren Eigenfunktion aus einem Säkularproblem zu berechnen. Die Koeffizienten der betreffenden Eigenfunktionen bestimmen dann die Wahrscheinlichkeit, bei adiabatischer Trennung der Atome (d. h. hier: ohne Anregung eines „Elektronensprunges") Ionen bzw. neutrale Atome vorzufinden. In diesem Sinne wird man von einer „mehr oder weniger homöopolaren" Verbindung sprechen.

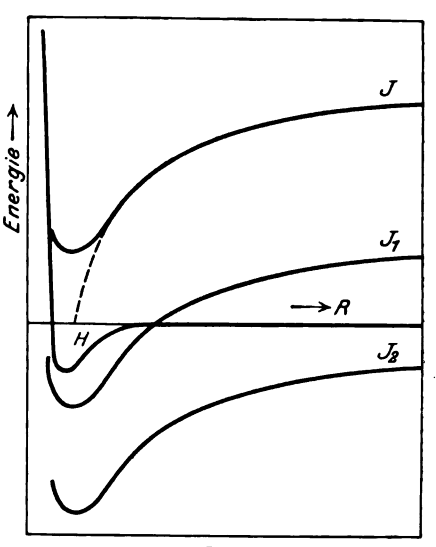


Fig. 1.

Nun kann man sich leicht davon überzeugen*, daß, wenn der Schnittpunkt der Kurven in der Gegend stattfindet, in der das homöopolare Potential merklich abgeklungen ist (Kurve J_1), keine nennenswerten Linearkombinationen auftreten, d. h. daß sich dort die Kurven, ohne sich gegenseitig merklich zu stören, ungehindert durchsetzen. Anschaulich kann man sich die Bedeutung dieser Tatsache folgendermaßen klarmachen. Bei dem betreffenden (ziemlich großen) Abstand der Atome voneinander ist das Ionenpotential zwar gleich dem homöopolaren Potential (d. h. nehme ich für diese Lage der neutralen Atome dem einen Atom ein

* Man hat nur das Säkularproblem l. c. S. 470 anzusetzen, aber mit den dort α und α^* genannten Eigenfunktionen, und zu berücksichtigen, daß in dem hier betrachteten Gebiet die Matrizenelemente $\int H \alpha \alpha^* d\tau_1 d\tau_2$ und $\int H \alpha^2 d\tau_1 d\tau_2$ klein gegen $\int H \alpha^{*2} d\tau_1 d\tau_2$ sind.

Elektron weg und übertrage es auf das andere, so ist im ganzen keine Energieänderung eingetreten), aber ob diese Umlagerung mit merklicher Häufigkeit spontan stattfindet, das hängt von der Ausdehnung der trennenden Potentialschwelle* ab. In dem genannten Gebiet kann man von solchen Überschreitungen der Potentialschwelle praktisch absehen, man hat also entweder Ionen, die ihre Ladung beibehalten, oder neutrale Atome, die neutral bleiben.

Da bei weiterer Annäherung der Atome das Ionenpotential wesentlich tiefer liegt, wird man in diesen Fällen als stabilen Zustand eine Ionenbindung erwarten — also im Falle der Kurve J_1 und erst recht dann, wenn die Ionenkurve noch tiefer liegt und womöglich gar nicht mehr H schneidet (Kurve J_2). Liegt die Ionenkurve etwas höher als J_1, so läßt sich nicht allgemein sagen, wie die Linearkombinationen zwischen Ionen- und neutralem Zustand lauten. Liegt sie aber so hoch wie die mit J bezeichnete Kurve oder noch höher, so bleiben die Kurven sich fern**, und die Bindung hat überwiegend homöopolaren Charakter. Man kann demzufolge die drei Möglichkeiten durch die Lage des Schnittpunktes der durch eine Hyperbel idealisierten Ionenkurve mit dem Nullniveau charakterisieren. Dieser Abstand R_s der Atome ist durch die Ionisierungsenergie J_{Z+} des Kations, die Elektronenaffinität A_{Z-} des Anions und den Grad Z_+ und Z_- der Ionisation bestimmt. Es ist:

$$R_s = \frac{Z_+ Z_- e^2}{J_{Z+} + A_{Z-}}$$

oder, wenn man die Energien in Volt, die Entfernung in Ångström mißt:

$$R_s = \frac{Z_+ Z_- \cdot 14{,}3}{J_{Z+} + A_{Z-}} \text{ Å}.$$

Solange dieser Atomabstand so groß ist, daß die Ladungswolken sich nicht wesentlich überdecken, hat man bestimmt Ionenbindung. Wenn R_s ungefähr von der Größe des Atomabstandes im Molekül ist oder gar noch kleiner, liegt ausgesprochen homöopolare Bindung vor. Natürlich ist das Kriterium außerordentlich grob, da die Ausdehnung der Ladungswolke sehr unbestimmt abzugrenzen ist und außerdem die Polarisierbarkeit der Ionen hier entscheidend mitspielt. Aber die Verhältnisse liegen

---

* l. c. S. 460, Anm. 1, und S. 461, Anm. 1.

** Die Idealisierung durch eine Hyperbel ist für kleine Atomabstände unbrauchbar; dort geht das Potential in Ionenabstoßung über; s. A. Unsöld, ZS. f. Phys. **43**, 563, 1927.

gewöhnlich sehr extrem, so daß man häufig doch eine Aussage machen kann (siehe Tabelle):

	$A_{Z-} + J_{Z+}$ Volt	R_s Å	Atomabstand bzw. Gitter Å
H_2	13,5	1,05	0,75
HF	9,45	1,51	0,94
HCl . . .	9,70	1,47	1,28
HBr . . .	10,0	1,42	1,42
HJ	10,4	1,37	(1,50)
KF	0,24	60	2,66
KCl . . .	0,50	29	3,14
KBr . . .	0,84	17	3,28
KJ	1,23	11,8	3,52
NaH . . .	5,20	2,82	1,80

Wenn man beachtet, daß bei H_2 die genauere Diskussion (l. c. § 5) homöopolare Bindung ergeben hat, wird man nach den Angaben der Tabelle den Wasserstoffhalogeniden — insbesondere HJ, HBr und HCl — im ausgesprochenen Gegensatz zu den Alkalihalogeniden keinen polaren Charakter zuschreiben. Kürzlich haben J. Franck und H. Kuhn*, von ganz anderen experimentellen Daten ausgehend, dieselbe Vermutung ausgesprochen. — Dagegen wird man bei den Alkalihydriden bereits vorwiegend polare Bindung erwarten, welche Deutung sich ebenfalls allgemein bewährt hat.

So grob diese Überlegungen sind, sie geben immerhin ein Bild, wie es zustande kommt, daß Ionenbindung vorliegen kann, selbst wenn die Elektronenaffinität unzureichend ist, die Ionisierung des Kations hervorzurufen (und in der Regel ist dies der Fall, d. h. $A + J > 0$). Das konnte man bisher deshalb nicht recht verstehen, da der charakteristische Verlauf des homöopolaren Potentials, welcher hierbei entscheidend mitspielt, nicht bekannt war.

§ 7. Anschauliches. Zum Schlusse möchte ich noch auf Fig. 2 und 3 veranschaulichen, wie die Prozesse der homöopolaren Valenzbetätigung sich in der Struktur der Raumdichte $\psi\bar{\psi}$ äußern. Fig. 2 zeigt den Fall zweier Atome, die keine Bindung miteinander eingehen können. Gezeichnet sind auf einer Ebene, die durch beide Kerne geht, die Kurven gleicher Dichte eines Elektrons $\left(\int |\psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)|^2 d\tau_2\right)$ der antisymmetrischen

* J. Franck und H. Kuhn, ZS. f. Phys. 43, 169, 1927. Inwiefern hier wirklich genau das gleiche gemeint ist, bedürfte allerdings noch einer genaueren Diskussion.

Schwingung von zwei Wasserstoffatomen (nullte Näherung!); das andere Elektron würde genau dasselbe Bild liefern. Die Zahlen geben die betreffenden Dichten in willkürlichen Einheiten an. Eine ganz analoge Figur bekäme man bei wechselwirkenden Edelgasen. Man sieht, daß die Dichten deutlich nach außen abgedrängt sind, als ob sie sich möglichst

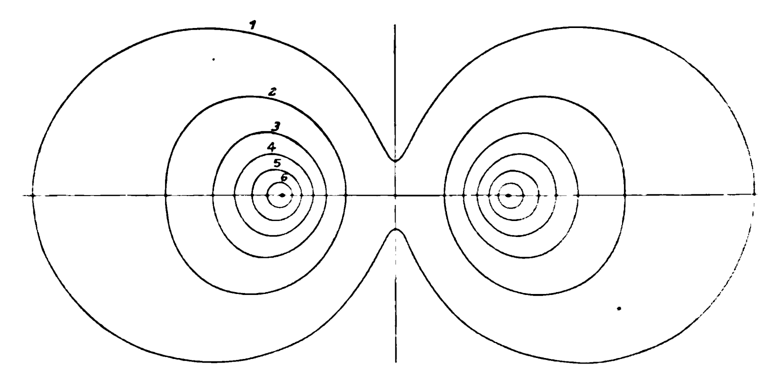


Fig. 2. Dichteverteilung bei elastischer Reflexion.

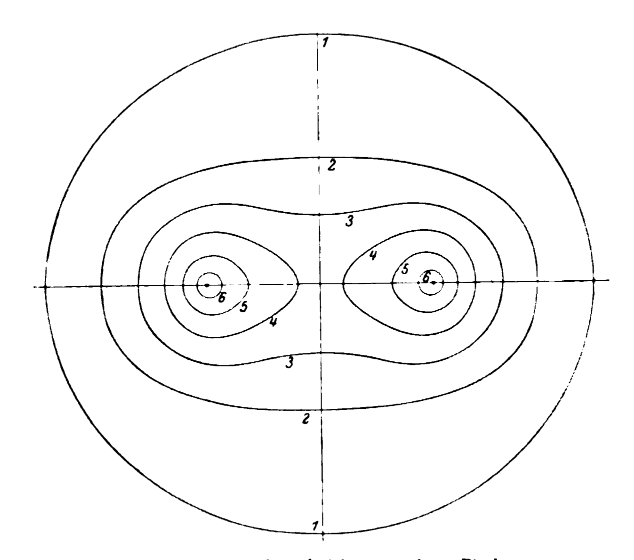


Fig. 3. Dichteverteilung bei homöopolarer Bindung.

voneinander absondern wollten. Würde man die Kerne, die sich hier in demselben Abstand wie in der H_2-Molekel befinden, näher aneinanderbringen, so würde die Einschnürung der Dichte zwischen den Atomen immer mehr noch zunehmen, bei großer Annäherung sinkt dort die Dichte bis auf den Wert Null herab. So wirkt sich also der in § 2

viel besprochene Knoten im Konfigurationsraum auch im gewöhnlichen Raume aus.

Im Gegensatz dazu zeigt Fig. 3 zwei H-Atome, die sich im Zustand homöopolarer Bindung befinden. Hier scheinen die beiden Dichten aufeinander zuzukommen und sich miteinander verschmelzen zu wollen. Man kann sich an Hand dieser Figuren wohl eine Vorstellung davon machen, wie in komplizierteren Molekülen die Atome, welche eine Valenz betätigen, durch eine solche Verbindungsbrücke der $\psi\bar{\psi}$-Dichte aneinandergeschlossen sind, während alle übrigen Atome sich scharf voneinander absondern.

Es ist außerordentlich charakteristisch, daß sich die Betätigungsformen der Valenzkräfte bereits in den Eigenschwingungen nullter Näherung und als Energiestörungseffekte erster Ordnung äußern, als Symmetrieeigenschaften der noch ungestörten Atome. Die Kategorien der homöopolaren Bindungsmöglichkeiten sind unmittelbar an die Aufhebung der Austauschentartung geknüpft, und da in den höheren Störungen keine weiteren Entartungen bemerkbar werden können, so sind hiermit alle Möglichkeiten dieser Art definitiv erschöpft. Die Störungseffekte höherer Ordnung, also vor allem diejenigen, welche man als „Polarisationseffekte“ bezeichnet, überlagern sich den Effekten der chemischen Bindung, und es hängt von den speziellen quantitativen Verhältnissen ab, inwieweit diese höheren Störungen sich in Form von Erscheinungen der Kondensation, Kristallisation oder van der Waalsscher Anziehung bemerkbar werden.

Diese Arbeit ist zwar hier in Berlin geschrieben, aber sie geht in ihren Anfängen auf meinen Züricher Aufenthalt zurück. Ich möchte Herrn Prof. Schrödinger herzlich danken für das eingehende Interesse, mit welchem er stets meine Arbeit begleitet hat. Dem International Education Board möchte ich meinen Dank dafür aussprechen, daß er mir den Aufenthalt in Zürich ermöglicht hat.

Berlin, Institut für theoret. Physik der Universität, 8. Dez. 1927.

Die Brauchbarkeit des Geigerschen Spitzenzählers für β-Strahlen verschiedener Geschwindigkeiten und die Zahl der β-Strahlen von Ra E und Ra D.

Von **N. Riehl** in Berlin-Dahlem *.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1927.)

Der Zweck der Untersuchung war die Beantwortung der Frage, ob beim Radium E, das ein reiner β-Strahler (ohne γ-Strahlemission) ist, die Zahl der emittierten β-Teilchen gleich oder größer ist als die Zahl der zerfallenden Atome. Da die Zählung mittels des Geigerschen Spitzenzählers erfolgte, wurde zunächst durch Druckabhängigkeitsmessungen festgestellt, welche Drucke bei der verwendeten Zählkammer in der Kammer herrschen müssen, um β-Strahlen im Bereich von 34 bis zu 94 % Lichtgeschwindigkeit quantitativ zählen zu können. Dabei ergaben sich noch einige Nebenresultate.

1. Einleitung und Problemstellung.

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß bei den radioaktiven Zerfallsprozessen zwei voneinander prinzipiell verschiedene Arten von β-Strahlen in Erscheinung treten. Erstens sind es die aus dem Atomkern stammenden, den eigentlichen Zerfall bedingenden „primären“ β-Strahlen. Zweitens aber treten bei denjenigen Zerfallsvorgängen, die mit der Emission einer γ-Strahlung verbunden sind, noch sogenannte „sekundäre“ β-Strahlen auf, die nicht aus dem Kern des zerfallenden Atoms, sondern aus seiner Elektronenhülle stammen und ihre Entstehung der Wirkung der γ-Strahlen verdanken. Nach den jetzigen Vorstellungen sind die γ-Strahlen eine Folge der Umgruppierung des durch den Zerfall gestörten Kernes**. Wird aus dem Kerne des radioaktiven Atoms ein α-Teilchen oder ein (primäres) β-Teilchen abgespalten, so ist der restliche Kern nicht mehr in einem stabilen Zustand und es wird daher eine Umordnung seiner Bestandteile stattfinden müssen. Diese Umordnung kann in zweierlei Weise vor sich gehen, je nachdem, ob die durch die Abspaltung des α- oder β-Teilchens bedingte Kernstörung eine nur oberflächliche oder mehr tiefgreifende ist. Im ersten Falle wird eine strahlungslose Änderung der Kernkonfiguration stattfinden, ähnlich der Umgruppierung der Außenelektronen bei jedem Ionisationsprozeß. Dieser Fall liegt z. B. vor bei den meisten α-Strahlern wie Ra Em, Po, Th X, Th C′ und bei mehreren β-Strahlern wie Ra E, Th C. Im zweiten Falle,

* Berliner Dissertation.

** L. Meitner, ZS. f. Phys. **26**, 169, 1924.

den man der Ablösung eines Elektrons aus dem K- oder L-Niveau parallel stellen kann, geht die Umordnung der Kernbestandteile quantenmäßig, unter Aussendung monochromatischer γ-Strahlung vor sich. Als Beispiele für den Zerfall dieser Art seien der α-Strahler Rd Th und der β-Strahler Th B angeführt. Bei der Umordnung der Kernbestandteile können natürlich mehrere quantenhafte Übergänge stattfinden, wobei von einer und derselben radioaktiven Substanz γ-Strahlen mehrerer (diskreter) Wellenlängen ausgesandt werden. So sind z. B. bei dem β-strahlenden Ra C 11 monochromatische γ-Linien nachgewiesen, die ein Wellenlängengebiet von $\lambda = 4{,}5 \cdot 10^{-10}$ bis $\lambda = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$ cm umfassen. Beim Radium dagegen wird nur eine einzige Wellenlänge von $6{,}6 \cdot 10^{-10}$ cm beobachtet. Geht nun der vom Atomkern ausgesandte γ-Strahl durch die Elektronenhülle des eigenen Atoms hindurch, so kann er dabei eine Absorption erleiden, also einen Photoeffekt auslösen. So entstehen die sekundären β-Strahlen (Photoelektronen), deren kinetische Energie E_β durch die Einsteinsche Gleichung mit der Frequenz ν der γ-Strahlung und der Ablösungsarbeit A des Elektrons verknüpft ist:

$$h\nu = E_\beta + A. \tag{1}$$

Die Absorption kann natürlich in verschiedenen Niveaus der Elektronenhülle stattfinden und dementsprechend gehören zu einer bestimmten γ-Strahlenwellenlänge mehrere sekundäre β-Strahlengruppen. Natürlich entstehen auch dann sekundäre β-Strahlen, wenn die γ-Strahlen von außen auf irgend eine Substanz (etwa Cu oder Pb) auftreffen und aus den Elektronenhüllen der Atome Photoelektronen herauswerfen*.

Außer dem Absorptionsprozeß existiert noch eine andere Art der Wechselwirkung zwischen γ-Strahlen und Außenelektronen, nämlich die Comptonsche Streuung. Da die Streuung in den verschiedensten Richtungen stattfinden kann, so müssen auf diese Weise Streuelektronen mit allen möglichen Geschwindigkeiten von Null bis zu einer gewissen Maximalgeschwindigkeit auftreten, d. h. es muß ein kontinuierliches β-Strahlenspektrum entstehen. Eine Reihe von Tatsachen sprechen für die Existenz einer solchen Comptonschen Streuung der γ-Strahlen an den Außenelektronen des eigenen Atoms**. So haben R. Ledrus*** und J. Thibaud****, die sekundäre β-Strahlen durch Bestrahlung verschiedener Substanzen mit γ-Strahlen erzeugten, gefunden, daß neben dem Linienspektrum

* J. Thibaud, C. R. **178**, 1706, 1924; **179**, 165, 1924.

** L. Meitner, ZS. f. Phys. **19**, 307, 1923.

*** R. Ledrus, C. R. **176**, 383, 1923.

**** J. Thibaud, ebenda **179**, 165, 1924.

der Photoelektronen stets auch ein kontinuierliches Geschwindigkeitsspektrum auftritt, das vermutlich von den Streuelektronen herrührt. Ebenso ist wohl das kontinuierliche β-Strahlenspektrum zu deuten, das bei typischen α-Strahlern, die auch ein Linienspektrum von γ-Strahlen emittieren, beobachtet wird*. In allen Fällen, wo der Zerfall einer radioaktiven Substanz von kurzwelligen γ-Strahlen begleitet ist, muß man daher neben den β-Strahllinien das Auftreten eines kontinuierlichen β-Strahlspektrums erwarten.

Hat man dagegen eine primär β-strahlende Substanz, deren Zerfall ohne Emission von γ-Strahlen vor sich geht, so würde man zunächst erwarten, daß alle emittierten (primären) β-Strahlen dieselbe Geschwindigkeit haben. Tatsächlich beobachtet man aber in diesen Fällen breite, verwaschene Bänder, deren Deutung noch strittig ist.

J. Chadwick und C. D. Ellis**, R. W. Gurney*** und andere Forscher der Cambridger Schule stehen auf dem Standpunkt, daß die derselben redioaktiven Substanz angehörenden primären β-Strahlen den Atomkern nicht mit einer einheitlichen Geschwindigkeit verlassen, sondern über ein kontinuierliches Geschwindigkeitsspektrum verteilt sind, das eben durch die erwähnten Bandenspektren dargestellt wird. L. Meitner**** hat demgegenüber die Ansicht vertreten, daß ursprünglich die primären β-Strahlen eine für den betreffenden Atomkern charakteristische einheitliche Geschwindigkeit besitzen und daß die Verwaschung zu einem Bandenspektrum durch sekundäre Effekte zustande kommt, z. B. durch Auslösung sekundärer β-Strahlen im eigenen Atom. Im letzteren Falle muß die Zahl der beobachteten β-Teilchen, weil sie durch sekundär ausgelöste vermehrt wird, größer sein als die Zahl der zerfallenden Atome. Gelingt es also, die Zahl der pro zerfallendes Atom ausgesandten β-Strahlen für eine β-strahlende Substanz, die keine γ-Strahlen emittiert, durch Zählung festzustellen, so gewinnt man einen wichtigen Beitrag zur Klärung der Frage über die Art der primären β-Strahlen.

Als einfachste Methode zur Zählung von β-Strahlen bietet sich die Methode der Auszählung mittels des Geigerschen Spitzenzählers. Bei der Verwendung des Geigerschen Zählers mußte zunächst die Frage untersucht werden, ob und unter welchen Bedingungen derselbe imstande ist, alle eintretenden β-Teilchen zu registrieren. Die Wirkung des

---

* L. Meitner, ZS. f. Phys. **34**, 807, 1925.

** J. Chadwick und C. D. Ellis, Proc. Cambr. Phil. Soc. **21**, 274, 1922.

*** R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. **109**, 540, 1925; **112**, 380, 1926.

**** L. Meitner, ZS. f. Phys. **26**, 169, 1924.

Zählers beruht bekanntlich darauf, daß das eintretende α- oder β-Teilchen in der Nähe der Spitze Ionen erzeugt, die infolge des starken elektrischen Feldes eine Stoßionisation einleiten und dadurch eine Spitzenentladung hervorrufen. Soll der Zähler auf jedes eintretende β-Teilchen ansprechen, so muß die Bedingung erfüllt sein, daß jedes β-Teilchen auch wirklich in geeigneter Nähe der Spitze mindestens ein Ion erzeugt. Nun ist es aber bekannt, daß die β-Strahlen, besonders die schnelleren, selbst bei Atmosphärendruck nur eine geringe Zahl von Ionen pro Zentimeter ihrer Bahn erzeugen, und es erscheint daher durchaus möglich, daß die β-Strahlen nicht unter allen Bedingungen quantitativ gezählt werden. Da die Wahrscheinlichkeit der Ionisation vom Druck abhängt, so mußte zunächst festgestellt werden, ob für die gewählte Anordnung die Zahl der vom Zähler gezählten β-Teilchen (bei konstanter Stärke und Lage des radioaktiven Präparates) sich mit dem Drucke im Zähler ändert. Die langsamen β-Strahlen besitzen ein größeres Ionisierungsvermögen (pro Zentimeter) als die schnellen und man kann daher von vornherein erwarten, daß sie schon bei niedrigen Drucken im Zähler vollständig gezählt werden. Dieser Punkt ist darum von besonderer Wichtigkeit, weil bei Versuchen mit langsamen β-Strahlen nicht beliebig hohe Drucke im Zähler verwendet werden könnten, und zwar aus folgendem Grunde: Der Raum, in dem die β-Strahlen, bevor sie in den Zähler eintreten, verlaufen, muß natürlich auf Hochvakuum ausgepumpt sein, da ja sonst eine Streuung und damit eine Verminderung der Zahl der β-Strahlen stattfinden würde. Im Zähler dagegen muß ein gewisser noch zu bestimmender Mindestdruck aufrechterhalten werden, da sonst die β-Strahlen, wie schon auseinandergesetzt, nicht quantitativ gezählt werden. Es muß also die Öffnung des Zählers mit einer Folie abgeschlossen sein. Ist nun der Druck im Zähler groß, etwa gleich einer Atmosphäre, so hat die Folie einen starken Überdruck auszuhalten und muß relativ dick sein. In einer so dicken Folie würden die langsamen β-Strahlen eine zu große Absorption und Streuung erleiden. Bei Versuchen mit langsamen β-Strahlen ist man also auf dünne Verschlußfolien und nicht zu große Drucke im Zähler angewiesen. Es fragt sich nun, wieweit der Druck im Zähler verkleinert werden darf, ohne daß der Zähler aufhört, auf alle eintretenden langsamen β-Strahlen anzusprechen. Es mußte also sowohl für schnelle als auch für langsame β-Strahlen untersucht werden, ob und wie sich die Zahl der gezählten Teilchen mit dem Druck im Zähler ändert.

Dieser Frage ist der erste Teil der vorliegenden Untersuchung gewidmet. Im zweiten Teil ist dann die oben erwähnte Spezialfrage unter-

sucht worden, wie groß die Zahl der pro zerfallendes Atom ausgesandten β-Teilchen ist, wenn der Zerfall nicht von γ-Strahlen begleitet ist, wobei sich noch einige Nebenresultate ergeben haben.

2. Versuchsanordnung.

Fig. 1 stellt die Versuchsanordnung dar. Der Zähler *Z* ist in eine Messingplatte *A* eingelassen, die in den Messingzylinder *M* eingeschraubt werden kann. Dieser Zylinder hat an seiner vorderen Wandfläche *L* eine Öffnung *O*, an die sich ein 11 mm weites und 130 mm langes Rohr *R* anschließt. Das Rohr *R* trägt in einer Entfernung von 35 mm von der

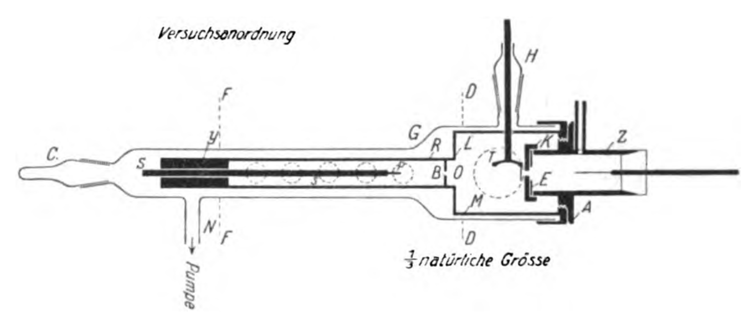


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Stirnwand des Zählers eine Blende *B* vom Durchmesser 1,5 mm. Am anderen, dem Zähler abgewandten Ende ist in das Rohr *R* ein 30 mm langer massiver Messingzylinder *Y* genau eingepaßt, der in seiner Achse eine 4 mm weite Durchbohrung trägt. Diese Durchbohrung bildet die Führung für den verschiebbaren, 112 mm langen Messingstab *S*, in den der Präparatenträger *P* eingefügt werden konnte. Als Träger diente ein Platinstift (bzw. Aluminiumstift) *P* von 1 mm Durchmesser, dessen vordere glatt polierte Fläche mit der zu untersuchenden Substanz aktiviert wurde. Mit seinem hinteren Ende paßte der Stift in eine sehr präzise, in den Stab *S* gebohrte, 5 mm tiefe Öffnung. Der massive Zylinder *Y* war in einer Achsenebene geschlitzt, so daß er federte und eine genaue Führung für den Stab *S* ermöglichte. Der ganze eben beschriebene Metallkörper wurde in das Glasrohr *G* eingekittet. Durch den Ansatz *N* konnte das Rohr *G* mittels eines Volmeraggregats auf Hochvakuum ausgepumpt werden. Die beiden Rohre *M* und *R* waren an beiden Seiten mit Öffnungen versehen, die es ermöglichten, auch das Innere dieser Rohre zu evakuieren (diese Öffnungen sind in Fig. 1 punktiert angedeutet). Der Schliff *C* machte es möglich, den Stab *S* mit dem Präparat heraus-

zunehmen oder die Entfernung des Präparats vom Zähler zu verändern. Zu letzterem Zwecke wurde der Schliff *C* entfernt und ein Messingröhrchen durchgeführt, welches mittels eines Bajonettverschlusses mit dem Stabe *S* gekoppelt wurde, wodurch der Stab hin und her geschoben werden konnte.

Da der Präparatenträger nur durch Metall, also vollkommen starr mit dem Zähler verbunden war, war es möglich, eine sehr gute Zentrierung des Stabes *S* und des Präparats in bezug auf die Achse der Blende und des Zählers zu erreichen, was für die weiter unten beschriebenen Versuche von großer Wichtigkeit war. Die Güte der Zentrierung litt auch nicht beim Auseinandernehmen des ganzen Apparates, da sie beim Umkitten nicht verdorben werden konnte und auch von der Genauigkeit der Glasbläserarbeit unabhängig war.

Vor dem Zähler befand sich die Trommel *T*, die es ermöglichte, mit Hilfe des Schliffes *H* verschiedene Folien vor die Zähleröffnung vorzuschalten.

Den Zähler selbst bildete ein 46 mm langer Messingzylinder von 2 mm Wandstärke. Auf diesen Zylinder konnte die Kappe *K* aufgeschraubt werden, die in der Mitte eine Öffnung von 1,5 mm Durchmesser hatte. Im Innern der Kappe befand sich die 1 mm dicke Messingscheibe *E*. Zwischen dieser Scheibe und der Kappe war die Verschlußfolie eingekittet.

Von großer Wichtigkeit für die Versuche war die Wahl geeigneter Verschlußfolien. Bei den Versuchen mit den β-Strahlen von Ra E wurde der Druck im Zähler bis zu $2^1/_2$ Atm. gesteigert. Die Verschlußfolie hatte also den Überdruck von $2^1/_2$ Atm. gegenüber Hochvakuum auszuhalten und mußte dabei noch durchlässig für die β-Strahlen des Ra E sein. Auch bei den Versuchen mit langsamen β-Strahlen (Ra D) mußten sehr hohe Ansprüche an die Druckfestigkeit der Folien gestellt werden, denn wenn auch bei diesen Versuchen der Druck im Zähler nur maximal 107 mm betrug, so mußten andererseits wegen der starken Absorption und Streuung der langsamen β-Strahlen etwa 20 mal dünnere Folien verwendet werden, als bei den Versuchen mit Ra E. Natürlich mußten diese Folien vollkommen lochfrei sein, was bei dünnen Metallfolien schwer zu erreichen ist. Außerdem ist selbst bei den leichtesten verfügbaren Metallen, wie Aluminium, die Streuung für so langsame Strahlen schon in sehr dünnen Folien erheblich. Alle diese Schwierigkeiten wurden durch die Verwendung von Celluloidfolien behoben, die sämtlichen an sie gestellten Forderungen genügten.

Die Celluloidfolien wurden in der Weise hergestellt*, daß zunächst in eine Schale mit destilliertem und durch Auskochen luftfrei gemachtem Wasser ein Metallring eingetaucht wurde. Dann wurden auf die Wasseroberfläche einige wenige Tropfen Zaponlack gegossen, wobei sich diese Tropfen sofort über die ganze Wasseroberfläche ausbreiten. Nachdem das Amylacetat verdampft war, konnte die auf der Oberfläche des Wassers schwimmende Celluloidfolie mit Hilfe des eingetauchten Ringes herausgehoben und getrocknet werden. Die aufgespannte Folie wurde zwischen zwei Rähmchen (Messingplatten mit einer kreisrunden Öffnung von 7 mm Durchmesser) gelegt, diese Rähmchen mit Hilfe zweier Schrauben aufeinandergepreßt und so die Folie zwischen den Rähmchen festgeklemmt. Der außerhalb des Rähmchens befindliche Teil der Folie konnte jetzt abgerissen oder abgeschnitten werden, ohne daß sich der Zug auf den innerhalb des Rähmchens befindlichen brauchbaren Teil der Folie übertrug. Sodann wurde die Folie zur Bestimmung ihrer Dicke mit dem Rähmchen in einen Apparat eingesetzt, in dem die Verkürzung der Reichweiten gemessen wurde, die die α-Strahlen von Thorium C beim Durchgang durch die Folie erlitten. Diese Verkürzung (in Millimetern) gibt das sogenannte „Luftäquivalent“ der Folie an. Es sind im folgenden die Dicken der Folien stets in Millimetern Luftäquivalent angeführt. Die Dicke einer Celluloidfolie vom Luftäquivalent 0,45 mm ist annähernd 0,4 μ.

Der Zähler war mit einem Ansatzrohr versehen, durch welches man den Gasdruck nach Wunsch einstellen konnte. Als Spitze diente eine Platinspitze. Sie war durch einen Ebonitpfropfen vom Gehäuse des Zählers isoliert. Ihr Abstand von der Stirnwand des Zählers betrug 14 mm. Die Spitze war mit dem Faden eines Elster-Geitelschen Einfadenelektrometers verbunden, der über einen hohen Widerstand (Borsäure-Mannit-Widerstand**) geerdet war. An das Gehäuse des Zählers wurde der positive Pol einer Anodenbatterie (Mannesmann-Licht-A.-G.) angelegt. Der negative Pol der Batterie war geerdet. Der Elektrometerfaden wurde mittels Linse und Prisma auf einen kleinen Schirm projiziert, so daß seine Ausschläge mit freiem Auge beobachtet werden konnten.

Die Apparatur befand sich zwischen den Polen eines Elektromagneten, der in der Werkstatt des Instituts gebaut worden war. Die Kerne des Magneten bildeten zwei senkrecht auf einem Schlußjoch stehende drahtumwickelte Eisensäulen, auf die die beiden Polschuhe aufgesetzt waren.

* Trenktrog, Kieler Dissertation 1923.
** R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 175, 1913.

Die Polschuhe waren gegenüber den Eisenkernen und die Eisenkerne gegenüber dem Schlußjoch verstellbar, so daß eine Änderung des Polabstandes in weiten Grenzen möglich war. Der (quadratische) Querschnitt der Polschuhe betrug 107 × 107 mm. Die Eisenkerne hatten einen Durchmesser von 10 cm und waren 40 cm hoch. Die Wicklung bestand aus fünf Lagen eines 3 mm dicken Kupferdrahtes, so daß auf 1 cm 15 Windungen kamen. Durch diese Wicklung konnte ein Strom von über 20 Amp. durchgeschickt werden, ohne daß eine zu große Erwärmung eintrat. Bei einem Strom von 20 Amp. und einem Polabstand von 45 mm betrug die Feldstärke zwischen den Polschuhen 3460 Gauß. Kerne, Polschuhe und Eisenjoch waren aus extra weichem Eisen der Firma Krupp hergestellt (Marke „ww"). Die maximale Remanenz betrug bei 45 mm Polabstand 23,8 Gauß. Feldstärken von weniger als 23,8 Gauß wurden durch Vergrößerung des Polabstands erzeugt. Das Feld des Magneten wurde mittels einer kleinen Induktionsspule durch Vergleich mit dem bekannten Feld einer von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Spule bestimmt. Sollte eine Messung im Felde Null gemacht werden, so wurden die beiden Polschuhe des Magneten entfernt und eine dicke Weicheisenplatte über die beiden Eisenkerne gelegt. Daß dann die magnetische Feldstärke in der Apparatur praktisch gleich Null (kleiner als 0,3 Gauß) war, wurde mit der Induktionsspule festgestellt. Der Magnet war so aufgestellt, daß die Polschuhe von der punktierten Linie $D - D$ bis zur punktierten Linie $F - F$ (in Fig. 1) reichten, der Zähler sich also ziemlich weit außerhalb des Magnetfeldes befand.

Durch Variation der magnetischen Feldstärke H kann man β-Strahlen verschiedener Geschwindigkeiten vom Zähler ablenken. Die geometrisch unveränderlichen Verhältnisse der Anordnung bestimmen den Krümmungsradius ϱ, unter dem β-Strahlen in den Zähler eintreten können und das Produkt $H\varrho$ ist ein direktes Maß für die Geschwindigkeit der β-Strahlen. Es wird also hier bei festgehaltenem Krümmungsradius ϱ durch Änderung der Feldstärke H das Produkt $H\varrho$ variiert und alle β-Strahlen, deren Geschwindigkeit zu kleineren $H\varrho$-Werten gehören, als der angewandten Feldstärke H entspricht, können nicht in den Zähler eintreten. Da der Durchmesser der Zähleröffnung und der Blende B nur 1,5 mm betrug gegenüber einem Abstand der Strahlenquelle vom Zähler von 5,5 cm, so war der geometrisch bestimmte feste Krümmungsradius ϱ sehr groß. Für die Mitte der Strahlenquelle war er z. B. 34,4 cm. Die Abstände Strahlenquelle–Blende und Blende–Zähler waren im Vergleich

mit ϱ klein und das bedingte den Nachteil, daß, obwohl die Strahlenquelle einen Durchmesser von nur 1,0 mm hatte, trotzdem die vom oberen bzw. unteren Rand kommenden Strahlen unter erheblich verschiedenen Krümmungsradien (nämlich 26,3 bzw. 49,7 cm) vom Zähler abgeblendet wurden. Da das Magnetfeld aber nur benutzt wurde, um allmählich die langsamen Strahlen mehr und mehr abzublenden, ohne daß es nötig war, genau homogene Strahlen zu erzielen, so fiel dieser Nachteil nicht stark ins Gewicht. Andererseits ermöglichte diese Art der Anordnung, gleichzeitig die Zahl der jeweils eintretenden α-Strahlen zu bestimmen, die, wie noch weiter unten auseinandergesetzt werden soll, ein Maß für die Zahl der zerfallenden Atome liefert. Darum wurde diese Anordnung und nicht die Danyszsche gewählt, die zwar eine genaue Ausblendung homogener β-Strahlen gestattet, aber die gleichzeitige Auszählung der ausgesandten α-Strahlen ausschließt.

Da eine kleine Änderung der Lage des Präparats, wie eben auseinandergesetzt, sehr große Änderungen von ϱ mit sich führt, so war, wie schon erwähnt, eine sehr genaue Zentrierung des Präparats gegenüber der Blende und der Zähleröffnung notwendig.

3. Versuche über die Druckabhängigkeit der vom Zähler angezeigten Zahl der β-Teilchen.

Um entscheiden zu können, bei welchem Druck β-Strahlen verschiedener Geschwindigkeit quantitativ gezählt werden, mußten zunächst einige Nebenfragen gelöst werden.

Der Zähler spricht nur dann auf radioaktive Strahlen an, wenn die angelegte Spannung einen gewissen Mindestwert besitzt. Erhöht man die angelegte Spannung über diesem Mindestwert hinaus, so wird (bei konstanter Intensität und Entfernung der Strahlenquelle) die Zahl der (pro Zeiteinheit) gezählten Teilchen größer. Von einer gewissen Spannung („Sättigungsspannung“) ab wird die Zahl der gezählten Teilchen unabhängig von der angelegten Spannung. Vergrößert man die Spannung noch weiter, so setzen schließlich selbständige Entladungen ein, d. h. Entladungen, die auch dann stattfinden, wenn die Strahlenquelle entfernt ist. Die „Anfangsspannung“, die „Sättigungsspannung“ und die „Selbstentladungsspannung“ nehmen mit abnehmendem Luftdruck im Zähler ab. Die Abhängigkeit der Anfangs- und Sättigungsspannung vom Luftdruck wurde für den von uns verwendeten Zähler bestimmt und ist aus der Kurve in Fig. 2 zu entnehmen. Als Ordinaten sind die Spannungen in

Volt eingetragen, als Abszissen die Drucke in Millimetern. Die Kurve *A* bezieht sich auf die „Sättigungsspannung“, die Kurve *B* auf die „Anfangsspannung“. Die Druckabhängigkeit zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die der Funkenpotentiale. Die Druckabhängigkeit der „Selbstentladungsspannung“ konnte nicht genau bestimmt werden, weil letztere Schwankungen unterworfen ist und von der Vorgeschichte des Zählers abhängt. Die „Selbstentladungsspannung“ nimmt meistens etwas zu, wenn man eine Zeitlang selbständige Entladungen durch den Zähler geschickt hat.

Das Gebiet zwischen der Sättigungs- und Selbstentladungsspannung, also das Spannungsgebiet, in dem der Zähler brauchbar ist, nimmt mit abnehmendem Druck ab. Bei Drucken von 4 mm und weniger konnte überhaupt keine „Sättigung“ festgestellt werden, bei 5 und 6 mm war

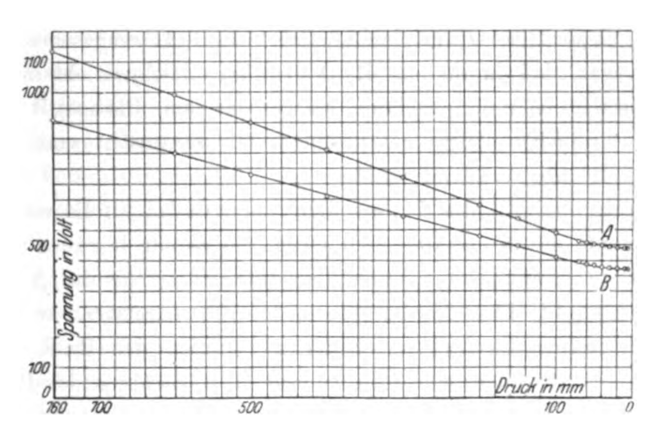


Fig. 2. Abhängigkeit der „Anfangsspannung“ und der „Sättigungsspannung“ vom Druck.

sie nicht immer reproduzierbar; bei 7 mm umfaßt das Sättigungsgebiet einen Bereich von etwa 30 bis 50 Volt (Sättigungsspannung = 490 Volt und Selbstentladungsspannung = 520 bis 540 Volt), bei Atmosphärendruck einen Bereich von etwa 200 Volt. Man ist also bei diesen Zählungen auf Drucke angewiesen, die nicht kleiner als 7 mm sind.

Für eine bestimmte Spitze ändert sich die Anfangs- und Sättigungsspannung nur sehr wenig mit der Zeit. Es muß dabei natürlich auf die Sauberkeit der Spitze geachtet werden. Es wurde daher nie die Luft in den ausgepumpten Zähler eingeleitet, während am Gehäuse die Spannung angelegt war, um zu vermeiden, daß sich durch die Wirkung des Feldes Staubkörnchen auf der Spitze absetzen. Außerdem wurde die Luft nur langsam und durch einen Wattepfropfen durchfiltriert in

den Zähler eingelassen. Beachtet man diese Vorsichtsmaßregeln, so läßt sich die Spitze monatelang im brauchbaren Zustand erhalten.

Natürlich wurden im folgenden alle Zählungen oberhalb der entsprechenden Sättigungsspannung im brauchbaren Spannungsgebiet ausgeführt.

a) Versuche mit Radium E. Bei den Versuchen mit den β-Strahlen des Ra E wurde als Präparat Ra D im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten, dem Ra E und dem Polonium (Ra F) verwendet. Das Ra D selbst sendet β-Strahlen von 34 bis 40 % Lichtgeschwindigkeit und weiche γ-Strahlen aus, Ra E emittiert nur β-Strahlen, deren Geschwindigkeit das Gebiet von 70 bis 94 % Lichtgeschwindigkeit umfaßt*, das Polonium sendet α-Strahlen von 3,8 cm Reichweite aus. — Das Präparat wurde in der Weise hergestellt, daß die sorgfältig gereinigte Vorderfläche des Platinstiftes P in eine Lösung von Ra D eingetaucht wurde, die so alt war, daß in ihr das Ra D sich im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten befand. Sodann wurde das am Platinstift hängengebliebene Tröpfchen eingedampft, indem der Platinstift vom hinteren Ende her vorsichtig erwärmt wurde.

Als Verschlußfolie des Zählers diente eine Celluloidfolie von 9,8 mm Luftäquivalent, die es erlaubte, den Druck im Zähler bis zu $2^1/_2$ Atmosphären zu vergrößern und vollständig durchlässig für die β-Strahlen des Ra E und α-Strahlen des Poloniums war. Das verwendete Präparat sendet, wie schon erwähnt, außer den β-Strahlen des Ra E und den α-Strahlen des Po auch noch die langsamen β-Strahlen des Ra D aus. Die verwendete Verschlußfolie von 9,8 mm Luftäquivalent ist aber für diese langsamen β-Strahlen von Ra D praktisch undurchlässig. Das ergibt sich schon aus früheren nach der Ionisationsmethode ausgeführten Messungen von L. Meitner**, aus denen hervorgeht, daß von einer Aluminiumfolie von etwa 7 mm Luftäquivalent nur noch etwa 20 % aller Ra D-Strahlen durchgelassen werden. Um noch einen direkten Beweis dafür zu erbringen, daß durch die Folie von 9,8 mm Luftäquivalent die β-Strahlen des Ra D nur in vernachlässigbarer Menge in den Zähler eintreten, während die Zahl der β-Strahlen des Ra E keine merkbare Änderung durch diese Folie erleidet, wurde folgender Versuch ausgeführt. Es wurde das Linienspektrum der β-Strahlen verschiedener Geschwindigkeiten im Magnetfeld photographisch aufgenommen und dabei die eine

* A. F. Kovarik, Phys. Rev. (2) 8, 574, 1916. I. Curie und J. d'Espine, C. R. 181, 31, 1925.

** L. Meitner, Phys. ZS. 16, 272, 1915.

Hälfte der photographischen Platte mit einer Aluminiumfolie abgedeckt, so daß die auf diese Hälfte einwirkenden Strahlen die Folie durchdringen mußten. Untersucht wurden die Strahlen des Ra D, die ihre Hauptgruppen bei rund 34, 39 und 40 % Lichtgeschwindigkeit haben, ferner die β-Strahlen des Radiothor mit ihren Gruppen zwischen 48 und 52 % Lichtgeschwindigkeit und die intensive β-Strahlgruppe von Th B bei rund 63 % Lichtgeschwindigkeit. Die Aufnahmen mit Ra D wurden für zwei Foliendicken ausgeführt, und zwar für 5,85 mm und für 11,7 mm Luftäquivalent, die anderen Aufnahmen nur für 11,7 mm Luftäquivalent. Es ergibt sich hierbei, daß durch 5,85 mm die β-Strahlen des Ra D schon sehr stark geschwächt werden (in Übereinstimmung mit den früher erwähnten Ionisationsmessungen), daß aber alle drei β-Strahlgruppen nach Durchdringen der Folie noch deutlich als schwache Linien erkennbar sind. Bei Verwendung der Folie von 11,7 mm Luftäquivalent fehlte die intensivste Gruppe des Ra D von 34 % Lichtgeschwindigkeit auf der mit der Folie bedeckten Seite der photographischen Platte ganz, die beiden anderen waren eben noch sichtbar. Dieses Ergebnis steht auch in guter Übereinstimmung mit den Streuungs- und Reichweitenmessungen von Schonland*. Die β-Strahlen von 48 bis 52 % Lichtgeschwindigkeit zeigten eine gut beobachtbare Schwächung durch die Folie, die β-Strahlgruppe von 63 % Lichtgeschwindigkeit erscheint ebenso intensiv auf der bedeckten wie auf der unbedeckten Seite der Platte. Da Ra E nur β-Strahlen von mehr als 63 % Lichtgeschwindigkeit besitzt, so folgt also aus dem vorstehenden Versuch, daß bei der angewandten Foliendicke bei Verwendung von Ra D + E + F praktisch nur die β-Strahlen von Ra E und natürlich die α-Strahlen von Ra F gemessen werden, und zwar beide Gruppen in der wirklich vom Präparat ausgehenden Intensität. Die etwa noch mitgezählten β-Strahlen des Ra D müssen weniger als 1 % der Gesamtzahl betragen, was auch direkt durch die Druckabhängigkeit bewiesen wird.

Bei der Ausführung der Versuche ist zu berücksichtigen, daß zu den Ausschlägen, die durch die in den Zähler eintretenden α- und β-Strahlen hervorgerufen werden, noch diejenigen hinzukommen, die die γ-Strahlen des Ra D durch Auflösen sekundärer β-Strahlen an den Zählerwänden erzeugen, sowie die sogenannten „natürlichen Ausschläge“, die von der Radioaktivität der Luft und der umgebenden Gegenstände herrühren. Diese „natürlichen Ausschläge“ (1 bis 3 pro Min.) wurden

* B. F. J. Schonland, Proc. Roy. Soc. (A) 108, 187, 1925.

vor jeder Meßreihe sorgfältig bestimmt und von den gefundenen Werten in Abzug gebracht. Um den Anteil der γ-Strahlen zu bestimmen, wurde vor die Öffnung des Zählers eine für α- und β-Strahlen undurchlässige Bleifolie von 0,4 mm Dicke vorgeschaltet und die übrigbleibenden Ausschläge gezählt. Sie rühren (außer von der „natürlichen Aktivität") von den γ-Strahlen her. Man könnte den Einwand erheben, daß diese 0,4-mm-Bleifolie auch einen Teil der γ-Strahlen, die ja bei Ra D sehr weich sind, absorbiert und so die Korrektion auf die γ-Strahlen zu klein ausfällt. Nun werden aber praktisch alle von den γ-Strahlen erzeugten sekundären β-Strahlen an den Metallwänden des Zählers ausgelöst; daß in der Luftfüllung des Zählers nur eine vernachlässigbare Zahl sekundärer β-Strahlen entsteht, ergibt sich auch aus den weiter unten beschriebenen Versuchen, wonach die gemessene Zahl der γ-Strahlen unabhängig vom Druck im Zähler ist. Die Bleifolie (deren Fläche 4×7 mm war) schirmt im wesentlichen nur die Zähleröffnung ab. Eine starke Verminderung der Zahl der gezählten γ-Strahlen durch die Folie war also nicht zu erwarten. Da aber die Folie doch einen kleinen Teil der Stirnwand des Zählers und auch die Spitze selbst abblendete, so wurde der Einfluß der Folie experimentell geprüft, indem die Zahl der pro Minute gezählten γ-Strahlen als Funktion der Dicke der Bleifolie bestimmt wurde. Die hierbei verwendeten Folien waren, um eine gute Extrapolation auf die Foliendicke Null zu ermöglichen, zum Teil so dünn gewählt, daß sie auch für die β-Strahlen (vom Ra E) durchlässig waren. Deshalb wurden diese Versuche bei einer magnetischen Feldstärke ausgeführt, bei der sicher keine β-Strahlen mehr in den Zähler gelangen konnten. Für die α-Strahlen war schon die dünnste der verwendeten Folien undurchlässig. Die Bleifolien waren auf der dem Zähler zugewendeten Seite mit Aluminium von 0,05 mm Dicke bedeckt, um die etwa im Blei durch γ-Strahlen ausgelösten Elektronen abzuschirmen. Die Dicke der Aluminiumfolien ist in den in Fig. 3 angegebenen Dicken der Bleifolien mit eingerechnet; die Umrechnung geschah auf Grund der spezifischen Gewichte. Die sehr geringe Änderung der gemessenen γ-Strahlenintensität mit der Foliendicke ist aus der Kurve in Fig. 3 zu sehen, in der als Abszissen die Dicke der Folien, als Ordinaten die Zahl der pro Minute gezählten γ-Strahlen eingetragen sind.

Bevor auf die Ergebnisse der Zählungen der β-Strahlen in Abhängigkeit vom Druck im Zähler eingegangen wird, sei noch erwähnt, daß, obwohl der Zähler sich möglichst weit außerhalb des Magnetfeldes befand, in seiner Nähe doch ein gewisses Streufeld vorhanden war. Es

wurde daher geprüft, ob dieses Feld etwa die Zählungen fälschen könnte. Es konnte kein Einfluß des Magnetfeldes weder auf die Zahl der angezeigten (α- oder β-Strahlen), noch auf die anderen Eigenschaften des Zählers (Anfangsspannung usw.) beobachtet werden. Diese Unabhängigkeit des Zählers vom Magnetfeld ist auch von Emeléus* festgestellt worden.

Aus der Skizze der Anordnung ist auch ersichtlich, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein β- oder α-Teilchen durch Reflexion an den Wänden der Apparatur in den Zähler gelangt, verschwindend klein ist.

Das Hochvakuum betrug bei allen weiter unten beschriebenen Versuchen 1 bis $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ mm.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die Zahl der vom Zähler (pro Minute) angezeigten Teilchen bei verschiedenen Drucken im Zähler bestimmt und außerdem bei jedem Druck die Abhängigkeit der Teilchenzahl von der Stärke des Magnetfeldes gemessen wurde. Es sei hier nochmals darauf verwiesen, daß die so bestimmte Druckabhängigkeit der gefundenen β-Teilchenzahl einfach die Wahrscheinlichkeit der Ionisation durch ein β-Teilchen auf der Strecke (14 mm) zwischen Eintrittsstelle des β-Teilchens und Spitze bei verschiedenen Drucken mißt. Für jeden einzelnen Punkt wurden mindestens 400, meistens 1200 Teilchen gezählt, für besonders wichtige Punkte, z. B. für die Teilchenzahl im Felde Null, einige tausend Teilchen. Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

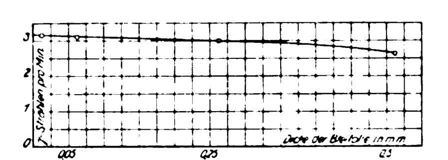


Fig. 3. Die Abhängigkeit der Zahl der gewählten γ-Strahlen von der Dicke der vorgeschalteten Bleifolie.

Alle darin angegebenen Werte sind auf „natürliche Ausschläge" und auf γ-Strahlen korrigiert. Die angegebenen $H\varrho$-Werte (in Gauß × Zentimeter) sind aus der jeweils verwendeten Feldstärke H und dem kleinsten geometrisch möglichen Krümmungsradius ϱ (= 26,3 cm) bzw. größten (49,7 cm) berechnet; d. h. es konnten bei dieser Feldstärke sicher nur Strahlen gezählt werden, deren Geschwindigkeiten größer sind, als es den angeführten kleinsten $H\varrho$-Werten entspricht. Allerdings werden nicht etwa alle Strahlen mit größerem $H\varrho$ gezählt, da ja wegen des großen Bereichs der geometrisch zulässigen ϱ-Werte (vgl. größte $H\varrho$-Werte) auch ein Teil der schnelleren Strahlen durch das Feld von der Stärke H weggenommen

* K. G. Emeléus, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 85, 1926.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Zahl der pro Minute gezählten $(\alpha + \beta)$ Teilchen von der magnetischen Feldstärke bei verschiedenen Drucken im Zähler.
(Präparat: RaD im Gleichgewicht mit RaE und Po auf einem Platinstift.)
Verschlußfolie von 9,8 mm Luftäquivalent.

Feldstärke in Gauß	Kleinstes $H\varrho$	Größtes $H\varrho$	Druck im Zähler in Millimetern							
			15	150	400	750	1000	1150	1250	155
			Zahl der $(\alpha + \beta)$-Teilchen bei den angegebenen Drucken und Feldstärken							
0	0	0	23,7	27,6	36,6	48	56,1	55,1	56	55,8
24	630	1200	—	27,6	36,8	47,2	56,2	55,5	55,9	55
31	812	1545	—	27	34,8	47	55,6	54,8	53,4	55,4
40	1053	1990	—	—	32,9	45,2	53	50,8	53,2	52,2
52	1365	2590	—	25,2	30	43,4	49,9	50,1	49,8	49,1
64	1680	3190	—	—	27	35	38	41	40,2	39
83	2185	4140	—	24	25,9	29,7	30,8	33,1	33	32,6
99	2600	4930	—	—	23,4	23,8	—	25	24	24,7
219	5730	10900	—	23,1	23,9	23	23,7	23	23,1	23,5
592	15600	29500	22,5 } 23	22,5 } 23	23,2 } 24	23,2 } 23	— } 23,6	23,3 } 23,4	— } 23,2	24 } 2
2720	71400	135000	23,6	23,4	24,9	22,9	23,5	23,8	—	23,2
3460	91000	172000	—	—	—	23	—	23,6	23,3	—

wird. Die Tabelle zeigt sehr deutlich die Zunahme der Zahl der Zählerausschläge mit wachsendem Drucke. Bevor hierauf eingegangen werden kann, muß erst der Einfluß des Magnetfeldes diskutiert werden. Man sieht aus den erhaltenen Zahlen, daß bei Feldstärken H zwischen 40 und etwa 200 Gauß eine Abnahme der beobachteten Teilchenzahl stattfindet. Sie rührt davon her, daß bei diesen Feldstärken $H\varrho$-Werte erreicht werden, die vorhandenen Geschwindigkeiten der β-Strahlen (vom Ra E) entsprechen, so daß diese β-Strahlen nicht mehr in den Zähler gelangen können. Oberhalb von 200 Gauß bleibt die Teilchenzahl unabhängig von der Feldstärke. Es können nunmehr nur noch α-Strahlen in den Zähler gelangen. Das ergibt sich nicht nur aus den berechneten $H\varrho$-Werten, sondern auch experimentell daraus, daß die Teilchenzahl stets auf Null sank, wenn man bei Feldstärken oberhalb 200 Gauß vor die Zähleröffnung eine dünne Folie vorschaltete, die durchlässig für β-Strahlen, nicht aber für α-Strahlen war. (Es wurde hierzu eine Aluminiumfolie von 24 μ Dicke verwendet; sie besitzt zusammen mit der Verschlußfolie des Zählers ein Gesamtluftäquivalent von 5,1 cm, während die α-Strahlen des Po eine Reichweite von 3,8 cm haben.) Unterhalb 200 Gauß sinkt die Teilchenzahl beim Vorschalten dieser Folie nicht auf Null, weil hier eben β-Strahlen vorhanden sind. Die Zahl der Teilchen, die bei großen Feldstärken (oberhalb 200 Gauß) übrigbleiben, d. h. die Zahl der gezählten α-Teilchen ist vollkommen unabhängig vom Drucke, was ja mit Rücksicht auf die große Ionisationsfähigkeit der α-Strahlen selbstverständlich ist. Da, wie

weiter unten gezeigt wird, schon bei 7 mm Druck alle β-Strahlen des Ra D quantitativ gezählt werden, hier aber noch bei 15 mm Druck die Zahl der angezeigten Teilchen nur 1,3 % größer ist als die Zahl der α-Teilchen, so ist damit wieder bewiesen, daß die β-Strahlen von Ra D hier nicht mehr mitgezählt werden. Wenn man die von Druck und Feldstärke unabhängige Zahl der α-Teilchen von den bei verschiedenen Drucken und Feldstärken gefundenen Teilchenzahlen abzieht, so erhält man die Zahl der unter den betreffenden Bedingungen gezählten β-Teilchen, d. h. die gesuchte Abhängigkeit der Zahl der gezählten β-Strahlen vom Drucke. Die so errechneten Werte sind mit den zugehörigen Drucken und Feldstärken in Tabelle 1a eingetragen. Als Zahl der α-Teilchen wurde hierbei der Mittelwert aus allen erhaltenen α-Teilchenzahlen genommen. Er ergibt sich zu 23,4 Teilchen pro Minute.

Betrachtet man nun z. B. die Zahl der beim Felde Null gezählten β-Teilchen, so sieht man, daß diese Zahl außerordentlich stark mit dem

Tabelle 1a. Abhängigkeit der Zahl der pro Minute gezählten β-Teilchen von der magnetischen Feldstärke bei verschiedenen Drucken im Zähler.
(Präparat: Ra D im Gleichgewicht mit Ra E und Po auf einem Platinstift.)
Verschlußfolie von 9,8 mm Luftäquivalent.

Feldstärke in Gauß	Kleinstes $H\varrho$	Größtes $H\varrho$	Druck im Zähler in Millimetern							
			15	150	400	750	1000	1150	1250	1555
			Zahl der β-Teilchen bei den angegebenen Drucken und Feldstärken							
0	0	0	0,3	4,2	13,2	24,6	32,7	31,7	32,6	32,4
24	630	1 200	—	4,2	13,4	23,8	32,8	32,1	32,5	31,6
31	812	1 545	—	3,6	11,4	23,6	32,2	31,4	30	32
40	1 053	1 990	—	—	9,5	22,5	29,6	27,4	29,8	28,8
52	1 365	2 590	—	1,8	6,6	20	26,5	26,7	26,4	25,7
64	1 680	3 190	—	—	3,6	11,6	14,6	17,6	16,8	15,6
83	2 185	4 140	—	0,6	2,5	6,3	7,4	9,7	9,6	9,2
99	2 600	4 930	—	—	0	0,4	—	1,6	0,6	1,3
219	5 730	10 900	—	0	0	0	0	0	0	0
592	15 600	29 500	0	0	0	0	—	0	—	0
2720	71 400	135 000	0	0	0	0	0	0	—	0
3460	91 000	172 000	—	—	—	—	—	0	0	—

Drucke im Zähler zunimmt (siehe auch Kurve in Fig. 4). Bei 15 mm Druck spricht der Zähler fast gar nicht auf die β-Strahlen des Ra E an, bei Atmosphärendruck wird (wenigstens bei der hier verwendeten Zählerform) die Maximalzahl auch noch nicht erreicht und erst oberhalb 1000 mm bleibt die Teilchenzahl unabhängig vom Druck im Zähler. Man kann also annehmen, daß bei Drucken von 1150 mm an der Zähler quantitativ auf die β-Strahlen des Ra E anspricht, d. h. auf Strahlen zwischen

70 und 94% Lichtgeschwindigkeit. — In Fig. 4 ist die Druckabhängigkeit der beim Felde Null (obere Kurve) und bei der Feldstärke 83 Gauß (untere Kurve) gezählten Zahl der β-Teilchen dargestellt. Als Abszissen sind die Drucke in Millimetern eingetragen, als Ordinaten die Zahl der Teilchen pro Minute. Man sieht, daß beim Felde Null die Zahl der β-Teilchen zwischen 150 und 1150 mm Druck um das 7,8 fache, beim Felde von 83 Gauß aber um das 15,8 fache steigt, daß also beim Felde Null die Zunahme der Teilchenzahl mit dem Drucke prozentual weniger ausmacht als bei 83 Gauß. Das ist auch verständlich, denn bei 83 Gauß werden nur noch β-Strahlen gezählt, deren $H\varrho$ größer als 2180 (= 83 × 26,3) ist, und deren Zahl natürlich stärker druckabhängig sein muß als die der langsameren. Die Zahl der „natürlichen Ausschläge" und die Zahl der gezählten γ-Strahlen betrugen zusammen, unabhängig vom Drucke, 2,8 bis 3,1 pro Minute. Die Schwankungen dieser Zahl rühren von den Schwankungen der Zahl der „natürlichen Ausschläge" her.

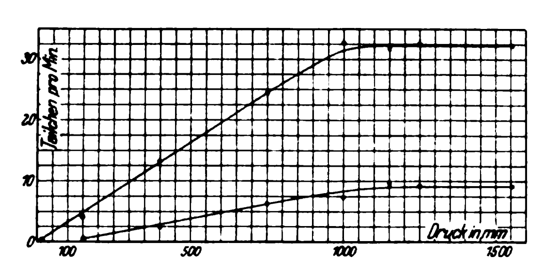


Fig. 4. Die Zahl der bei den Feldstärken Null (obere Kurve) und 83 Gauß (untere Kurve) gewählten β-Teilchen als Funktion des Druckes im Zähler (Luft).

Es wurde noch mit Argon als Gasfüllung im Zähler* die Druckabhängigkeit der Zahl der vom Zähler gezählten β-Teilchen bestimmt, wobei alle anderen Bedingungen genau dieselben wie bei den Versuchen mit Luft waren. Bei jedem Druck wurde die Teilchenzahl bei der Feldstärke Null und bei ganz großen Feldstärken gemessen. Gezählt wurden sowohl beim Feld Null als auch bei großen Feldstärken stets mindestens 1200 Teilchen. Die Zahl der angezeigten α-Teilchen erwies sich wieder als vom Druck unabhängig; die Druckabhängigkeit der gefundenen β-Teilchenzahl ist aus der Kurve in Fig. 5 ersichtlich. Als Ordinaten sind wieder die Teilchenzahlen, als Abszissen die Drucke eingetragen.

Man sieht aus der Kurve, daß eine vollständige „Sättigung" in der Druckabhängigkeit der β-Teilchenzahl hier nicht erreicht wurde. Ver-

* Das Argon war von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A. G., Höllriegelskreuth, freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten. Es enthielt etwa 3% Verunreinigungen, hauptsächlich Stickstoff und Sauerstoff.

suche bei noch größeren Drucken als die verwendeten konnten wegen Mangel an Argon nicht gemacht werden. Durch Vergleich der Kurven in Fig. 4 und 5 ergibt es sich, daß bei gleichem Druck der Zähler auf mehr β-Teilchen anspricht, wenn er mit Luft, als wenn er mit Argon gefüllt ist. Ein β-Teilchen bestimmter Geschwindigkeit muß demnach in Luft mehr Ionen pro Zentimeter seiner Bahn erzeugen als in Argon, d. h. das Bremsvermögen für β-Strahlen ist in Luft größer als in Argon. Dasselbe ist auch für α-Strahlen der Fall*, und es bestätigt sich also auch hier, daß der Bremsvorgang in Materie für α- und β-Strahlen ganz analog verläuft.

b) Versuche mit RaD. Für die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Zahl der vom Zähler angezeigten β-Strahlen kleiner Geschwindigkeiten wurde als Strahlenquelle RaD verwendet, das

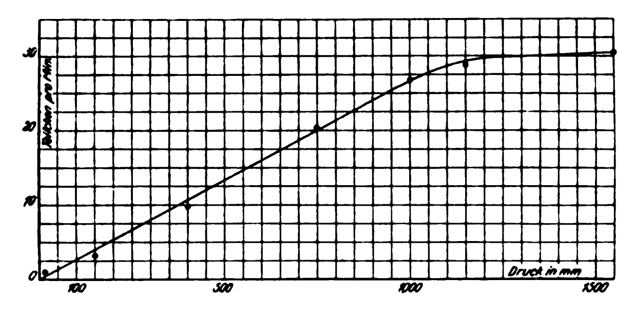


Fig. 5. Die Zahl der gewählten β-Teilchen als Funktion des Druckes im Zähler (Argon).

β-Strahlen von etwa 34 bis 40 % Lichtgeschwindigkeit aussendet. Das Präparat wurde in der Weise hergestellt, daß ein Platinpilz (dessen Kuppe einen Durchmesser von 1 mm hatte) etwa sechs Wochen in einem dicht abgeschlossenen Metallgefäß über einem emanierenden Radiumpräparat gehalten wurde, wobei der Platinpilz auf minus 300 Volt gegenüber den Gefäßwänden geladen war. Man erhält auf diese Weise neben dem schnell zerfallenden aktiven Niederschlag des Radiums (RaA + B + C) eine gewisse Menge RaD + E + F, und zwar in unendlich dünner Schicht. Einen Tag nach Entfernen des Platinpilzes aus der Emanation ist RaA + B + C quantitativ verschwunden, und es bleibt nur RaD mit seinen Folgeprodukten übrig. Da die Ansammlung des RaD sechs Wochen hindurch erfolgt war, so war das RaD zwar im Gleichgewicht mit RaE, dagegen entsprach die vorhandene Menge des Poloniums (RaF) nur 13 %

* L. Meitner und K. Freitag, ZS. f. Phys. 37, 481, 1926.

der Gleichgewichtsmenge, was durch Messung der Zunahme der α-Aktivität über fünf Monate hindurch noch besonders kontrolliert wurde.

Mit Rücksicht auf die geringe Geschwindigkeit der β-Strahlen von Ra D wurde als Verschlußfolie des Zählers eine Celluloidfolie von 0,45 mm Luftäquivalent verwendet. Es wurden Zählungen bei vier verschiedenen Drucken im Zähler gemacht: 7, 35, 60 und 107 mm. Bei jedem Druck wurde die Abhängigkeit der Zahl der gezählten Teilchen vom angelegten Magnetfeld bestimmt, und zwar wurden wieder für jeden Punkt mindestens 400 Teilchen gezählt, bei der Feldstärke Null mindestens 1200 Teilchen.

Die Messungen für Ra E hatten ergeben, daß oberhalb 200 Gauß keine β-Strahlen (nur α-Strahlen) und bis zu 31 Gauß alle Ra E-β-Strahlen in den Zähler gelangen. Aus der bekannten Geschwindigkeit der Ra D-β-Strahlen läßt sich berechnen, daß diese wieder nur unterhalb 28 Gauß in den Zähler eintreten können. Würden bei den hier verwendeten kleinen Drucken keine β-Strahlen des Ra E mitgezählt, so müßte die Zahl der vom Zähler angezeigten Teilchen zwischen 28 Gauß und beliebig hohen Feldstärken unverändert bleiben und nur die α-Strahlen von Ra F anzeigen. Werden dagegen noch einzelne Ra E-β-Strahlen mitgezählt, so muß die Zahl der Zählerausschläge von 28 bis 200 Gauß absinken und erst jenseits dieser Grenze, da jetzt nur α-Strahlen gezählt werden, konstant bleiben. Die Resultate, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind, lassen erkennen, daß in Übereinstimmung mit der für die β-Strahlen von Ra E gefundenen Druckabhängigkeit bei 7 mm und bei 35 mm Druck nur ein einziger Strahl von Ra E herrührte (neben rund 46 β-Strahlen von Ra D) und bei 107 mm Druck sechs β-Strahlen von Ra E (neben 46 β-Strahlen von Ra D) gezählt wurden.

Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß das Ra D nicht im Gleichgewicht mit dem Polonium war, daß sich letzteres also im Laufe der Zeit nachbildete; da die Versuche bei verschiedenen Drucken nicht alle an demselben Tage gemacht werden konnten, so war auch die Poloniummenge und damit die Zahl der α-Strahlen von Versuch zu Versuch eine größere. Die Zunahme der α-Strahlenzahl mit der Zeit wurde erstens direkt durch Zählungen gemessen (Zunahme der bei hohen Feldstärken gefundenen Teilchenzahl) und zweitens parallel dazu durch Ionisationsmessungen verfolgt. Die Vergrößerung der α-Teilchenzahl (pro Minute) von Versuch zu Versuch war also bekannt. Die in Tabelle 2 angegebenen Zahlen sind alle auf die gleiche Stärke von Ra F reduziert.

Die Gesamtzahl der beim Feld Null von Ra D herrührenden β-Strahlen erhält man, wenn man von den im Feld Null erhaltenen Werten die

Tabelle 2. Abhängigkeit der Zahl der pro Minute gezählten $(\alpha + \beta)$ Teilchen von der magnetischen Feldstärke bei verschiedenen Drucken im Zähler.
(Präparat:
Ra D im Gleichgewicht mit Ra E mit 13 % der Gleichgewichtsmenge Polonium.)
Verschlußfolie von 0,45 mm Luftäquivalent.

Feldstärke in Gauß	Kleinstes $H\varrho$	Größtes $H\varrho$	Druck im Zähler in Millimetern							
			7		35		60		107	
			Zahl der Teilchen bei den angegebenen Bedingungen							
0	0	0	62		60,7		63,3		67,5	
10	263	497	61,2		60		63,4		67	
13	341	648	58,2		59,4		60		66,6	
24	630	1 200	15		15,6		19		20,7	
31	812	1 545	15,8		15,9		17,7		20	
40	1 053	1 990	14,9	} 15,3	15,4	} 15,4	17,7	} 17,7	—	} 19,6
52	1 365	2 590	15,4		15,2		17,8		19,9	
64	1 680	3 190	—		14,9		—		18,9	
99	2 600	4 930	14,2		14,3		14,8		15,8	
200	5 250	9 950	14,3		13,8		13,2		14,1	
760	20 000	37 900	13,6	} 14	13	} 13,4	14	} 13,6	—	} 13,9
1320	34 600	65 900	14		13,4		13,5		13,7	
3460	91 000	72 000	—		—		—		13,9	

bei demselben Druck oberhalb 28 Gauß (hier 31 Gauß) erhaltene Teilchenzahl, d. h. die Zahl der Ra E-β-Teilchen und α-Teilchen abzieht; die so erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 2a zusammengestellt, sie ergeben sich unabhängig vom Drucke im Mittel zu 46,3, also werden β-Strahlen zwischen 34 und 40 % Lichtgeschwindigkeit anscheinend schon bei 7 mm Druck im Zähler vollständig gezählt.

Tabelle 2a. Die Zahl der pro Minute im Feld Null gezählten β-Teilchen des Ra D in Abhängigkeit vom Druck im Zähler.

Druck in Millimetern	7	35	60	107
Teilchen pro Minute	46,7	45,3	45,6	47,9

Nun ist aus Wilsonschen Nebelaufnahmen die mittlere Reichweite der β-Strahlen von Ra D und die Gesamtzahl der von einem β-Strahl erzeugten Ionen wenigstens der Größenordnung nach bekannt*. Aus diesen Zahlen folgt, daß ein β-Teilchen von Ra D auf seinem Wege bis zur Zählerspitze bei einem Drucke von 7 mm im Durchschnitt etwa zehn Ionenpaare erzeugt, d. h., es genügt also die Erzeugung von zehn Ionenpaaren, um eine Zählung des betreffenden β-Teilchens sicherzustellen.

* L. Meitner, Naturw. 14, 1199, 1926, Nr. 50/51.

Da die β-Strahlen von Ra E bei Atmosphärendruck noch nicht quantitativ gezählt werden, so kann man daraus schließen, daß jedenfalls die schnellsten Strahlen von Ra E (94 % C) bei Atmosphärendruck in Luft weniger als 10 Ionenpaare pro Zentimeter erzeugen.

4. Über die Zahl der pro zerfallendes Atom ausgesandten β-Teilchen bei Ra E.

Die Resultate der oben beschriebenen Versuche über die Druckabhängigkeit der vom Zähler angezeigten Zahl der β-Teilchen des Ra E erlauben einen Schluß auf die Anzahl der von einem zerfallenden Ra E-Atom ausgesandten β-Teilchen. Es hat sich gezeigt, daß bei Drucken größer als 1150 mm der verwendete Zähler offenbar auf alle eintretenden β-Teilchen des Ra E anspricht. Es läßt sich also auf Grund dieser Versuche das Verhältnis der Zahl der vom Präparat pro Zeiteinheit ausgesandten β-Strahlen zu der Zahl der α-Strahlen bestimmen. Denn es wurde ja sowohl die Zahl der β- und α-Strahlen zusammen (bei der magnetischen Feldstärke Null) als auch die Zahl der α-Strahlen allein (bei hohen Feldstärken) bestimmt. Nun ist aber das Verhältnis der Zahl der β-Strahlen (des Ra E) zu der Zahl der α-Strahlen (des Po) gleich der gesuchten Zahl der pro zerfallendes Ra E-Atom ausgesandten β-Teilchen. Denn in dem verwendeten Ra D-Präparat befinden sich das Ra E und das Polonium im radioaktiven Gleichgewicht, und da die Zahl der α-Strahlen die Zahl der zerfallenden Poloniumatome angibt, so gibt sie auch die Zahl der zerfallenden Ra E-Atome an. Die Zahl der von einem zerfallenden Atom ausgesandten β-Teilchen ist, wie in der Einleitung angegeben, wichtig für die Entscheidung der Frage, ob die primären β-Teilchen den Kern mit einer einheitlichen charakteristischen Geschwindigkeit verlassen und erst durch Auslösen sekundärer β-Strahlen in der Elektronenhülle des Atoms inhomogen werden. Es muß, wenn diese Auffassung richtig ist, die Zahl der beobachteten β-Teilchen größer sein als die Zahl der zerfallenden Atome.

Aus den unter 3 a beschriebenen Versuchen erhält man für das Verhältnis der Zahl der β-Strahlen zu der Zahl der α-Strahlen als Mittelwert $\frac{J_\beta}{J_\alpha} = \frac{32,2}{23,4} = \frac{137,6}{100}$. Die Zahl der β-Teilchen muß noch auf eine gewisse Verminderung durch die Verschlußfolie des Zählers (von 9,8 mm Luftäquivalent) korrigiert werden. Zu diesem Zwecke wurde die Zahl der β-Teilchen bestimmt, die gezählt werden, wenn dicht vor die Zähleröffnung noch eine Aluminiumfolie von 20,4 mm Luftäquivalent vor-

geschaltet war. Sie ergab sich zu 24,7 Teilchen pro Minute. Sodann wurde die Zahl der β-Teilchen auf die Foliendicke Null unter Annahme eines exponentiellen Schwächungsgesetzes extrapoliert. Man erhält dann für die Zahl der β-Strahlen 36,5 und für $\frac{J_\beta}{J_\alpha} = \frac{36,5}{23,4} = \frac{156}{100}$. Natürlich werden durch diese Extrapolation nur diejenigen Strahlen erfaßt, die in der Folie von 9,8 mm Luftäquivalent nicht schon vollständig absorbiert werden, also nach den früher beschriebenen Versuchen nur Strahlen über 40 % Lichtgeschwindigkeit. Die auf die Foliendicke Null extrapolierte Anzahl von β-Strahlen unterscheidet sich von der durch 9,8 mm Luftäquivalent hindurchgegangenen, unmittelbar beobachteten Anzahl der β-Strahlen um 11,7 %. Nun folgt aber aus älteren Absorptionsmessungen an β-Strahlen von RaE und aus den unter 3a beschriebenen Aufnahmen, daß eine Folie von 9,8 mm Luftäquivalent die Intensität der RaE-Strahlen nur um wenige Prozent (3 %) herabsetzt. Der hier erhaltene größere Wert beweist, daß noch langsamere Strahlen vorhanden waren, als es den gewöhnlichen RaE-Strahlen entspricht. Diese Strahlen werden durch die Reflexion der β-Strahlen des RaE an dem Material der Unterlage des radioaktiven Präparats erzeugt. Die Tatsache der Reflexion der β-Strahlen bildet eine der Hauptschwierigkeiten für die genaue Bestimmung der Zahl der pro zerfallendes Atom ausgesandten β-Strahlen. Wie nämlich seit langem bekannt ist*, und in letzter Zeit besonders von B. Schonland** quantitativ untersucht worden ist, erfahren β-Strahlen beim Aufprallen auf Materie eine so starke Streuung, daß ein nicht unerheblicher Bruchteil der β-Strahlen um Winkel von mehr als 90° gestreut, also nach der Einfallrichtung reflektiert wird. Hat man, wie in unserem Falle, eine unendlich dünne radioaktive Schicht auf einen Träger aufgetragen, so wird daher von den in der Richtung zum Träger hin ausgesandten β-Strahlen ein Teil in die Vorwärtsrichtung reflektiert, und man erhält so mehr nach vorwärts gerichtete Strahlen als den wirklich ursprünglich in dieser Richtung ausgesandten entspricht. Die bei den oben (unter 3a) beschriebenen Versuchen gefundene Zahl der β-Teilchen des RaE ist also sicher zu groß und muß auf die Reflexion am Präparatträger korrigiert werden. Der Prozentsatz der reflektierten Strahlung hängt von der streuenden Substanz ab und ist von Schonland bestimmt worden. Es ist jedoch in unserem Falle zu berücksichtigen, daß die reflektierten Strahlen nicht mehr dieselbe

* A. F. Kovarik, Phil. Mag. **20**, 849, 1910.
** B. F. J. Schonland, Proc. Roy. Soc. **104**, 235, 1923; **108**, 187, 1925.

Geschwindigkeitsverteilung haben wie die primären, denn die reflektierten β-Strahlen haben, wenn sie, wie in unserem Falle, in praktisch unendlich dicken Schichten gestreut werden, eine gewisse Strecke innerhalb des Präparatträgers zurückzulegen und treten infolgedessen mit Geschwindigkeiten aus, die von der ursprünglichen Geschwindigkeit bis zur Geschwindigkeit Null herabreichen. Daher wird ein gewisser Bruchteil der reflektierten β-Teilchen nicht imstande sein, die verwendete Verschlußfolie (von 9,8 mm Luftäquivalent) des Zählers zu durchdringen. Es werden also nicht alle reflektierten β-Strahlen vom Zähler gezählt, es ist aber nicht ohne weiteres anzugeben, wie groß dieser fehlende Bruchteil ist. Diese Unsicherheit macht sich natürlich um so stärker bemerkbar, je höher der Anteil der reflektierten Strahlung an der Gesamtintensität ist. Nun wächst der prozentuale Anteil der reflektierten Strahlung mit dem Atomgewicht des reflektierenden Materials, also hier des Präparatträgers. Bei den oben beschriebenen Versuchen war als Präparatträger ein Stift aus Platin benutzt worden, bei dem die gesamten reflektierten Strahlen nach Schonland etwa 50 % der direkten Strahlen ausmachen würden. Bei der Unsicherheit, wieviel von diesen reflektierten Strahlen so große Geschwindigkeit haben, daß sie noch die Verschlußfolie durchdringen konnten, läßt sich keinerlei vernünftige Korrektur auf die Reflexion anbringen. Es wurde daher noch ein besonderer Versuch mit einem Präparatträger aus Aluminium ausgeführt, bei dem infolge des kleinen Atomgewichts des Aluminiums die Korrektion auf die Reflexion der β-Teilchen viel kleiner als bei Platin ist. Die Form des Präparatträgers und die anderen Versuchsbedingungen waren bei diesem Versuch genau dieselben wie bei dem früheren Versuch. Das Verhältnis der Zahl der β-Teilchen zu der Zahl der α-Teilchen wurde bei Drucken im Zähler von 1000, 1500 und 1892 mm bestimmt. Die Zahl der α-Teilchen (pro Minute) ergab sich im Mittel zu 25,0 die Zahl der β-Teilchen zu 31,6. Diese Zahl der β-Teilchen mußte wieder auf die Absorption und Streuung in der Verschlußfolie des Zählers korrigiert werden, was in der schon beschriebenen Weise geschah. Die so erhaltene Zahl der β-Teilchen (pro Minute) ist 33,3, sie ist also nur um 5,5 % größer als die unmittelbar beoabachtete Zahl. Daß diese Korrektion hier geringer ist als für das auf Platin aufgetragene Ra E, beweist, daß der Anteil der weicheren (reflektierten) Strahlung für Aluminium als Präparatträger weniger ausmacht als für Platin als Präparatträger, in Übereinstimmung mit den Schonlandschen Messungen. Als Verhältnis der Zahl der β-Teilchen zu der Zahl der α-Teilchen erhält man in diesem Falle also

$\frac{J_\beta}{J_\alpha} = \frac{33,3}{25} = \frac{133}{100}$. An dieser Zahl muß noch die Korrektion auf die Reflexion der β-Strahlen am Präparatträger angebracht werden. Nach Schonland werden am Aluminium unabhängig von der Geschwindigkeit der β-Strahlen 13 % reflektiert. Da jedoch, wie bereits erwähnt, die Geschwindigkeiten der reflektierten β-Strahlen zum Teil sehr klein sein müssen, so werden die reflektierten β-Teilchen zum Teil von der Verschlußfolie des Zählers nicht durchgelassen. Die Korrektion von 13 % ist also in unserem Falle sicher zu groß. Bringt man eine Korrektion von 13 % an, so erhält man $\frac{J_\beta}{J_\alpha} = \frac{118}{100}$. Dieser Wert ist jedoch nach dem eben Gesagten bestimmt zu klein. Es ist aber noch ein anderer bisher nicht erwähnter Umstand vorhanden, der gleichfalls bedingt, daß die Zahl der gezählten β-Teilchen kleiner als die der wirklich ausgesandten ausfallen muß. Das β-Strahlenspektrum des RaE erstreckt sich von 93,6 bis 70 % Lichtgeschwindigkeit. Während aber das Spektrum bei 93,6 % ganz scharf begrenzt ist, ist es nach der Seite der langsamen Strahlen stark verwaschen, und es hat den Anschein, als ob, wenn auch nur in geringer Anzahl, β-Strahlen von noch viel kleineren Geschwindigkeiten vorhanden wären, die bei unserer Zählanordnung nicht mehr erfaßt werden können. Man kann daher aus diesen Resultaten wohl mit Sicherheit schließen, daß die Zahl der pro zerfallendes Atom ausgesandten β-Teilchen bei RaE größer als 1 ist. Da die Zahl der primären, aus dem Atomkern stammenden β-Teilchen sicher gleich 1 pro zerfallendes Atom ist, so muß angenommen werden, daß die primären β-Teilchen sekundäre Elektronen herauswerfen, und zwar muß die Zahl dieser sekundären Strahlen sicher mehr als 20 % der Zahl der primären ausmachen und ihre Geschwindigkeit bestimmt mehr als 40 % Lichtgeschwindigkeit betragen. Der Nachweis, daß die primären β-Strahlen beim Durchgang durch die Elektronenhülle des eigenen Atoms sekundäre β-Strahlen erzeugen, bedingt natürlich, daß die primären β-Strahlen Geschwindigkeitsverluste erleiden und inhomogen werden. Daher ist es nicht möglich, aus der Inhomogenität der primären β-Strahlen außerhalb des Atoms, aus dem sie stammen, in zwingender Weise den Schluß zu ziehen, daß sie den Atomkern von vornherein mit verschiedenen Geschwindigkeiten verlassen.

Ähnliche Versuche, wie die zuletzt beschriebenen, hat K. G. Emeléus* schon vor längerer Zeit ausgeführt. Seine Resultate werden jedoch

---

* K. G. Emeléus, Proc. Cambr. Phil. Soc. 22, 400, 1924.

dadurch unsicherer, daß er seine Korrektion der β-Teilchenzahl auf Absorption durch die zwischen Präparat und Zähler befindlichen Folien von insgesamt 20 mm Luftäquivalent und eine Luftstrecke von 4,5 mm anbringen muß, welche Korrektur einen sehr hohen Prozentsatz des gemessenen Wertes ausmacht. Außerdem hat er (er benutzte Glas als Träger für RaE) für die Reflexion der β-Strahlen eine Korrektion von 30% (der Primärstrahlung) angebracht, die um 17% höher ist als der nach Schonland zu verwendende Maximalwert. Dabei gilt hier noch in verstärktem Maße die oben auseinandergesetzte Einschränkung, wonach der maximale Reflexionsfaktor nur dann herangezogen werden kann, wenn man die reflektierten β-Strahlen aller Geschwindigkeiten bis zur Geschwindigkeit Null herab zählt; denn bei Emeléus ist durch die dickeren Verschlußfolien ein noch größerer Bruchteil der reflektierten β-Strahlen völlig abgeblendet worden. Die Abhängigkeit der gefundenen β-Teilchenzahl vom Druck im Zähler hat Emeléus nicht untersucht. Seine Messungen sind bei Atmosphärendruck ausgeführt worden. Er findet, daß pro zerfallendes Atom 1,1 Teilchen ausgesandt werden. Dieser Wert ist wegen der zu großen angebrachten Reflexionskorrektur sicher zu niedrig. Bringt man die nach Schonland für Aluminium gültige Korrektur von 13% an dem Emeléusschen Wert an, so ergibt sich das Verhältnis der Zahl der β-Strahlen zu der Zahl der zerfallenden Atome zu $\frac{126}{100}$. Dieser Wert stellt wieder aus den angegebenen Gründen eine untere Grenze dar.

5. Über die Zahl der pro zerfallendes Atom ausgesandten β-Teilchen bei RaD.

Es lag nahe, zu versuchen, ob sich die unter 3b beschriebenen Messungen an den langsamen β-Strahlen von RaD zur Bestimmung der Zahl der pro zerfallendes RaD-Atom ausgesandten β-Teilchen verwerten lassen. Bei den erwähnten Versuchen ist das Verhältnis der Zahl der RaD-β-Strahlen zu der Zahl der α-Strahlen des Poloniums für das verwendete Präparat bestimmt worden. Dieses Verhältnis gibt hier aber nicht direkt die Zahl der pro zerfallendes RaD-Atom ausgesandten β-Teilchen an, da in dem verwendeten Präparat das RaD sich nicht im Gleichgewicht mit dem Polonium befand und daher die Zahl der α-Strahlen nicht direkt die Zahl der zerfallenden RaD-Atome anzeigte. Es ist jedoch möglich, festzustellen, welcher Prozentsatz der Gleichgewichtsmenge des Poloniums in einem gegebenen RaD-Präparat vorhanden ist, wenn

man den zeitlichen Anstieg der Aktivität des Poloniums in einem Elektroskop über mehrere Wochen oder Monate verfolgt. Die Messung dieses Anstieges wurde durchgeführt, und es ergab sich, daß in dem verwendeten Präparat am Tage des Versuches 13 % der Gleichgewichtsmenge des Poloniums vorhanden waren. — Das Verhältnis der Zahl der RaD-β-Strahlen zu der Zahl der α-Strahlen wurde zu $\frac{46,3}{13,7} = \frac{338}{100}$ bestimmt. Berücksichtigt man also, daß die Poloniummenge 13 % der Gleichgewichtsmenge ausmachte, so erhält man für das Verhältnis der Zahl der RaD-β-Strahlen zu der Zahl der zerfallenden RaD-Atome $\frac{338}{100} \cdot \frac{13}{100} = 0,44$. Dieses Resultat ist aber wohl kaum als der Wirklichkeit entsprechend anzusehen. Denn da das RaD ein primärer β-Strahler ist und außerdem ein seiner γ-Strahlung entsprechendes Linienspektrum von β-Strahlen emittiert, so muß bei ihm die Zahl der pro Atom ausgesandten β-Teilchen sicher größer als 1 sein. Das erhaltene Ergebnis ist wohl kaum anders zu deuten, als daß die primären β-Strahlen des RaD schon in der Präparatschicht selbst eine weitgehende Absorption erleiden. Auf die Erreichung einer möglichst dünnen radioaktiven Schicht wurde hier natürlich von vornherein großes Gewicht gelegt; aus diesem Grunde wurde auch bei der Ausführung der oben beschriebenen Versuche nicht etwa das bei den Versuchen mit RaE verwendete Präparat benutzt, das durch Eindampfen eines Tröpfchens einer RaD-Lösung erhalten worden war, sondern durch Aktivieren in Ra-Emanation ein besonderes Präparat hergestellt; man muß jedoch hierbei bedenken, daß das RaD durch dreifachen α-Rückstoß über die Emanation, RaA und RaC entsteht und so zum Teil in den Präparatträger hineingehämmert sein kann, und zwar in Tiefen, die der Größenordnung nach 0,5 mm Luftäquivalent entsprechen*. Nun besitzen die primären β-Strahlen von RaD vermutlich nur Geschwindigkeiten von etwa 20 % Lichtgeschwindigkeit und darunter, deren Reichweite in Luft von 760 mm Druck maximal etwa 1,5 mm beträgt. Bei einer Eindringungstiefe von 0,5 mm Luftäquivalent in Platin und der starken Streuung der β-Strahlen in diesem Material wird daher schon ein erheblicher Teil dieser β-Strahlen im Präparatenträger absorbiert werden. Beim RaD kann ja wegen des nachgewiesenen Linienspektrums der β-Strahlen (Photoeffekt der γ-Strahlen) kein Zweifel darüber bestehen, daß ganz unabhängig von jeder Annahme über die

* W. Kolhörster, ZS. f. Phys. 2, 257, 1920.

Geschwindigkeitsverteilung der primären β-Strahlen die Zahl der pro zerfallendes Atom emittierten β-Strahlen größer als 1 sein muß. Daß hier die Zahl kleiner als 1 gefunden wurde, kann direkt als Beweis dafür gedeutet werden, daß die primären β-Strahlen keine größeren Geschwindigkeiten als etwa 20% Lichtgeschwindigkeit besitzen können.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Anordnung konstruiert, die es ermöglicht, die Brauchbarkeit des Geigerschen Spitzenzählers für verschiedene Geschwindigkeitsbereiche der β-Strahlen zu prüfen. Da die β-Strahlen, um Streuung und Absorption auszuschließen, vor Eintritt in den Zähler im Vakuum verlaufen müssen, im Zähler selbst aber Drucke bis zu $2^1/_2$ Atm. verwendet wurden, mußten geeignete Verschlußfolien für den Zähler hergestellt werden.

2. Es wurden für die β-Strahlen von Ra E, die einen Geschwindigkeitsbereich von 94 bis 70% Lichtgeschwindigkeit umfassen, Zählungen bei Drucken von 15 bis 1555 mm mit Luft als Gasfüllung ausgeführt. Es ergab sich, daß die schnellsten Strahlen bei der von uns verwendeten Zählerordnung erst bei 1150 mm Druck quantitativ gezählt werden.

3. Die gleiche Druckabhängigkeit wurde auch mit Argon als Gasfüllung geprüft, wobei es sich zeigte, daß die Maximalzahl erst bei höheren Drucken erreicht wird als in Luft. Es scheint danach, als ob das Bremsvermögen von Argon für β-Strahlen kleiner ist als das der Luft, also parallel verläuft dem relativen Bremsvermögen für α-Strahlen.

4. Für die β-Strahlen von Ra D, deren Geschwindigkeiten von 34 bis 40% Lichtgeschwindigkeit reichen, wurden Zählungen zwischen 7 und 107 mm durchgeführt. Die Zahl der angezeigten Teilchen erwies sich schon bei 7 mm Druck als die gleiche wie bei den höheren Drucken. β-Strahlen von 34 bis 40% C werden daher schon bei 7 mm Druck in unserem Zähler quantitativ gezählt.

5. Aus der Tatsache, daß die β-Strahlen des Ra D bei 7 mm Druck vollständig gezählt werden, und daß aus der Reichweite dieser β-Strahlen die Zahl der bei diesem Druck pro Zentimeter gebildeten Ionenpaare sich zu etwa 10 ergibt, folgt, daß der hier verwendete Zähler mit Sicherheit auf ein β-Teilchen anspricht, wenn es 10 Ionenpaare pro Zentimeter erzeugt.

Daraus kann geschlossen werden, daß zumindest die schnellsten β-Strahlen von Ra E (94% c) bei Atmosphärendruck weniger als 10 Ionenpaare pro Zentimeter erzeugen.

6. Die Zahl der von Ra E ausgesandten β-Strahlen wurde zugleich mit der Zahl der zerfallenden Atome bestimmt. Es ergibt sich, daß pro zerfallendes Atom sicher mehr als 1,2 β-Strahlen emittiert werden. Also sind neben den primär aus dem Kerne emittierten β-Strahlen mehr als 20 % sekundär ausgelöste vorhanden, deren Geschwindigkeiten bestimmt größer als 40 % Lichtgeschwindigkeit sein müssen. Der Nachweis dieser sekundären β-Strahlen besagt, daß selbst, wenn alle primären β-Strahlen den Atomkern mit derselben Geschwindigkeit verlassen, sie außerhalb des Atoms über einen gewissen Geschwindigkeitsbereich verteilt sein müssen.

7. Beim Ra D zeigt der Vergleich der Zahl der zerfallenden Atome mit der gefundenen Zahl von β-Teilchen, daß nur ein kleiner Teil der primären β-Strahlen unter den eingehaltenen Bedingungen erfaßt wird. Das macht es wahrscheinlich, daß die Geschwindigkeit der primären β-Strahlen von Ra D kleiner oder höchstens gleich 20 % Lichtgeschwindigkeit sein dürfte.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Fräulein Prof. Meitner für die Anregung zu dieser Arbeit und die dauernde Unterstützung bei der Durchführung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hahn-Meitner, März 1927.

Reststrahlfrequenzen, Eigenfrequenzen und Dispersion im Ultraroten.

Von **O. Fuchs** in Potsdam und **K. L. Wolf** in Königsberg.

(Eingegangen am 22. November 1927.)

Auf Grund von Dispersionsformeln, die die gesamten gemessenen Brechungsexponenten von 1800 Å.-E. bis 22 μ sowie die Dielektrizitätskonstanten befriedigend darstellen, werden die ultraroten Eigenfrequenzen von KCl und NaCl berechnet. Ihre Umrechnung auf das Maximum der Reflexion ist in bester Übereinstimmung mit dem Experiment. Mit Hilfe der aus den Dispersionsformeln ebenfalls entnehmbaren p-Werte (Übergangswahrscheinlichkeit), deren Abweichung von 1 früher übersehen wurde, lassen sich auch noch anderweitig errechnete Eigenfrequenzen (Born, Försterling usw.) auf ihre Übereinstimmung mit dem Experiment prüfen.

1. Einleitung. Bei Untersuchungen über den Aufbau der Kristalle ist die Kenntnis ihrer Eigenschwingungen von wesentlicher Bedeutung. Diese für die Kristalle charakteristischen Frequenzen sind dem Experiment mit Hilfe optischer Methoden direkt zugänglich, da sie ja Lichtwellen gegenüber sich als Resonanzstellen erweisen, derart, daß Licht, dessen Schwingungszahl mit der einer solchen Eigenfrequenz zusammenfällt, sehr stark absorbiert und demgemäß auch reflektiert wird. Messung des Absorptions- und des Reflexionsvermögens oder des Verlaufs der Dispersion in den in Frage kommenden Spektralgebieten sollte also ihre Bestimmung ermöglichen.

Zunächst hat sich nun gezeigt, daß die für die Kristalle charakteristischen Eigenfrequenzen stets im ultraroten Teil des Spektrums liegen. Aber nicht alle ultraroten Eigenfrequenzen sind für das Gitter eigentlich charakteristisch. Eine kurzwelligere Gruppe bei etwa 10 bis 20 μ beruht nämlich, wie namentlich Schaefer* und seine Mitarbeiter zeigten, auf Schwingungen einzelner Atome innerhalb der Gitterbestandteile (Radikalionen), etwa innerhalb der CO_3^--, NO_3^-- oder SO_4^{--}-Gruppe**. Sie fällt zudem bei den hier allein zu betrachtenden Kristallen (NaCl und KCl), deren Bestandteile nicht zusammengesetzter Natur sind, ganz weg.

Die eigentlichen Gitterschwingungen, die auf Schwingungen der ganzen Ionen gegeneinander beruhen, liegen im langwelligen Ultrarot

* Siehe z. B. Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916.

** Sie werden beim Übergang des Ions in ein anderes Salz, ja sogar beim Übergang in Lösung nicht wesentlich geändert. Ihre im Vergleich zu den eigentlichen Gitterschwingungen höhere Frequenz ist auf Grund der besonders festen Bindung der Atome im Verband des Ions verständlich. Die eigentlichen Gitterfrequenzen verschwinden in Lösungen vollständig.



($\lambda > 20\,\mu$). Sie sind also auf spektrometrischem Wege nicht mehr erreichbar und deshalb nur noch mit Hilfe der von Rubens und seinen Mitarbeitern ausgebildeten Reststrahlenmethode oder mit Hilfe einer, oft recht genauen, Extrapolation auf Grund der bereits im kurzwelligen Ultrarot beobachtbaren anomalen Dispersion zu fassen. Die Reststrahlenmethode erlaubt nur die Feststellung des Reflexionsmaximums mit einiger Sicherheit, dieses fällt aber nicht unmittelbar mit der Eigenfrequenz zusammen*. Zu deren Feststellung wäre vielmehr die Kenntnis der Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Wellenlänge erforderlich. Diese ist zwar von Rubens untersucht, doch sind die diesbezüglichen Daten, nach Angabe von Rubens selbst, recht unsicher.

Die Dispersionsmethode liefert andererseits nicht die Wellenlänge des Reflexionsmaximums, sondern die Eigenfrequenz selbst, diese aber mit relativ großer Genauigkeit. Da diese Eigenfrequenzen nach Försterling* und nach Havelock** die Berechnung des Reflexionsmaximums ermöglichen, bietet sich eine Kontrolle der aus den Dispersionsformeln extrapolierten Eigenfrequenzen an den Messungen des Maximums des Reflexionsvermögens.

Die aus der Dispersionsformel (in der Gestalt für $n^2 - 1$) gewonnenen Eigenwellenlängen sollten ihrerseits wieder identisch sein mit den auf theoretischem Wege abgeleiteten Eigenfrequenzen, wie sie Born*** u. a. auf Grund der Theorie der Kristallgitter berechnet haben. Die Eigenfrequenzen der Dispersionsformeln gewährleisten eine bessere Genauigkeit und somit eine Ergänzung zu den rein theoretischen Berechnungen nur dann, wenn sie aus solchen Formeln abgeleitet sind, die sich auf exakte Messungen stützen, sich über ein möglichst großes Wellenlängengebiet erstrecken und außerdem nur solche Konstanten enthalten, denen eine physikalische Bedeutung zukommt. Da die vorhandenen älteren Dispersionsformeln diesen Bedingungen, wie weiter unten gezeigt werden soll, nicht hinreichend genügen, mußten daher neue Formeln berechnet werden, aus denen sich unmittelbar die ultraroten Eigenfrequenzen ergeben. Diese ermöglichen dann die Berechnung der Frequenz der maximalen Reflexion und können so, falls diese Berechnung mit der Beobachtung übereinstimmt, als quantitativ beste Werte für eine Prüfung der gittertheoretisch berechneten Eigenschwingungen verwandt werden.

---

* K. Försterling, Ann. d. Phys. **61**, 577, 1920.
** T. H. Havelock, Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 488, 1924.
*** M. Born, Berl. Ber. 1918, S. 604; Enz. d. Math. Wiss. V, **3**, 529 ff.

2. Dispersionsformeln. Materialkonstanten wie die Dielektrizitätskonstante werden nach der Elektronentheorie auf atomistische Größen zurückgeführt. Die Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten ist also bedingt durch die Eigenschaften der in den Äther eingelagerten Atome oder Moleküle. Diejenige Feldgröße, die direkt durch die eingelagerten Teilchen bestimmt ist, ist die Polarisation der Volumeneinheit $\mathfrak{P}$, die sich additiv aus der Polarisation der einzelnen Atome oder Moleküle zusammensetzt. Wir schreiben

$$\vartheta = \varepsilon \mathfrak{E} = \mathfrak{E} + 4\pi \mathfrak{P} \tag{1}$$

$$= \mathfrak{E} + 4\pi L \mathfrak{p}$$

$$= \mathfrak{E}\left(1 + \frac{4\pi L \mathfrak{p}}{\mathfrak{E}}\right) \tag{2}$$

($\mathfrak{p}$ = Polarisation des einzelnen Resonators, L = Zahl der Resonatoren pro Raumeinheit.)

Oder, da definitionsgemäß $\varepsilon = \vartheta/\mathfrak{E}$ ist:

$$\varepsilon - 1 = n^2 - 1 = \frac{4\pi L \mathfrak{p}}{\mathfrak{E}} = 4\pi N p \,.\, \mathfrak{p}/\mathfrak{E}, \tag{3}$$

wobei p die Zahl der Resonatoren* pro Molekül, N die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter bedeuten.

Der Proportionalitätsfaktor zwischen der induzierten Polarisation $\mathfrak{p}$ und der äußeren elektrischen Kraft $\mathfrak{E}$ bestimmt sich aus der Bewegungsgleichung** zu

$$\frac{e^2 \,.\, p}{4\pi^2 m} \cdot \frac{1}{\nu_0'^2 - \nu^2},$$

so daß also die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (im statischen Fall, also für $\nu = 0$) und des Brechungsindex von der Wellenlänge dargestellt wird durch die Gleichung

$$\varepsilon - 1 = n^2 - 1 = \frac{C'}{\nu_0'^2 - \nu^2}, \tag{4}$$

wo $C' = \frac{e^2}{\pi m} \cdot N \,.\, p$ ist. Das gilt für den Fall eines einzigen Resonators.

Beim Vorhandensein mehrerer Resonatorenarten folgt gemäß der Additivität der Einzelpolarisationen die Gleichung

$$n^2 - 1 = \sum_i \frac{C_i'}{\nu_i'^2 - \nu^2}; \tag{5}$$

* Über die quantentheoretische Deutung siehe R. Ladenburg, ZS. f. Phys. 4, 451, 1921.

** Siehe P. Drude, Optik, S. 362ff., Leipzig 1906.

die ν_i' bedeuten darin die Frequenzen der einzelnen Absorptionslinien, deren Stärke in dem Faktor p des Zählers zum Ausdruck kommt.

Als Masse der schwingenden Teilchen ist bei den ultravioletten Absorptionsfrequenzen die Masse des Elektrons einzusetzen, während für die langsameren Eigenschwingungen nur Atome oder Ionen in Betracht kommen. Wir können danach auch schreiben

$$n^2 - 1 = \underbrace{\sum_v \frac{e^2 N p_v}{\pi m} \cdot \frac{1}{\nu_v^2 - \nu^2}}_{\text{ultraviolett}} + \underbrace{\sum_r \frac{e^2 N p_r}{\pi m_r} \cdot \frac{1}{\nu_r^2 - \nu^2}}_{\text{ultrarot}}. \tag{6}$$

Die durch Gleichung (6) geforderte Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Wellenlänge ist selbst für komplizierter gebaute Substanzen durch die Erfahrung gut bestätigt* und auch für KCl und NaCl wurden von Paschen und Martens Gleichungen dieser Gestalt angegeben**. Ihre Formeln sind aber trotzdem für das Folgende nicht brauchbar, da, wie Lorentz-Lorenz*** gezeigt haben, in der Ableitung der Gleichung (6) ein wichtiger Faktor vernachlässigt ist. Die Kraft, die auf die Einheitsladung des einzelnen Moleküls wirkt, die „erregende Kraft", ist nämlich nicht mit der äußeren Feldstärke $\mathfrak{E}$ identisch, sondern wird auch noch durch die unmittelbare Umgebung, durch die Nachbarmoleküle mitbestimmt, und zwar tritt zur äußeren Feldstärke $\mathfrak{E}$ bei Gittern vom NaCl-Typus**** noch der Summand $4\pi/3\,\mathfrak{P}$, die „Lorentz-Lorenzsche Kraft", hinzu. Die Polarisation der Einzelteilchen ist demnach

$$\mathfrak{p} = \frac{e^2 p}{4\pi^2 m} \cdot \frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2} \cdot \left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}\right). \tag{7}$$

Für den Brechungsexponenten, dessen Definition von der Lorentz-Lorenzschen Kraft natürlich unberührt bleibt, folgt also jetzt die Beziehung:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{e^2 N p}{3\pi m} \frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2} = \frac{C}{\nu_0^2 - \nu^2},$$

oder im Falle mehrerer Absorptionsstreifen:

$$= \frac{e^2}{3\pi m} \sum_i \frac{N_i p_i}{\nu_i^2 - \nu^2} = \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu^2}. \tag{8}$$

---

* Die meisten der älteren Dispersionsformeln, so auch die von Paschen und Martens, enthalten allerdings noch ein konstantes Glied, dem eine physikalische Bedeutung nicht zukommt.

** F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**, 603, 1901; F. Paschen, ebenda **26**, 120, 1908.

*** H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9**, 641, 1880; L. Lorenz, ebenda **11**, 70, 1880.

**** P. Debye, Münchener Vorlesung.

Gleichung (8) ist ebenfalls durch die Erfahrung bestätigt, und zwar weitgehender als Gleichung (6), da sie auch für Mischungen und Lösungen mit guter Annäherung gilt. Für KCl hat Goldhammer* eine Formel von der Gestalt (8) angegeben. Doch tritt in dieser Formel, ebenso wie bei Paschen und Martens, ein konstantes Glied auf**. Nach der Ansicht von Goldhammer rührt dieses Glied von so weit im Ultraviolett liegenden Eigenschwingungen her, daß in dem Nenner $(\nu_0^2 - \nu^2)$ ν^2 neben ν_0^2 vernachlässigt werden kann. Diese Auffassung ist jedoch, wie schon früher*** gezeigt wurde, nicht haltbar. Die Formel von Goldhammer ist aber auch, ebenso wie die von Paschen und Martens, für das Folgende vor allem deshalb nicht verwertbar, weil sie bei Extrapolation auf unendlich lange Wellen die Dielektrizitätskonstante nicht richtig wiedergibt****. Der Berechnung neuer Formeln kommt somit, abgesehen von der hier zunächst gestellten Frage, auch noch insofern Bedeutung zu, als sie zum ersten Male den Verlauf der Dispersion über ein sehr großes Gebiet (mit Einschluß der Dielektrizitätskonstante) auf Grund der klassischen Dispersionstheorie befriedigend wiedergeben † sollen.

Bevor wir zur Neuberechnung physikalisch brauchbarer Formeln übergehen, müssen noch einige Worte über den Zusammenhang zwischen Gleichung (6) und (8) gesagt werden. Beide geben die gleiche Wellenabhängigkeit, einmal für den Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$, einmal für den Ausdruck $n^2 - 1$. Beide stellen den Dispersionsverlauf auch kompliziert gebauter Substanzen gut dar. Gleichung (8) ist ihrer Ableitung wie ihrer Leistungsfähigkeit (Mischungen, Lösungen, Aggregatzustandsänderungen) nach der Gleichung (6) überlegen, während andererseits die strenge Ableitung der optischen Eigenschaften der Kristalle †† zu einer Formel von der Gestalt (6) führt. Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich dadurch, daß sich zeigen läßt, daß man einen Ausdruck von der Form (6) stets auf einen solchen von der Form (8) bringen kann. Die auftretenden Konstanten C_i' und ν_i' sind aber dann nicht mehr bloß durch einen einzigen

* D. A. Goldhammer, Dispersion und Absorption des Lichts, Leipzig 1913.

** Von Goldhammer mit g bezeichnet, das als Teilsummand in seiner Konstanten α enthalten ist [s. l. c. S. 61, Formel (133) und S. 64].

*** K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. **78**, 35, 1925.

**** Die Annahme fehlender Eigenfrequenzen im langwelligen Ultrarot, auf die Goldhammer die Diskrepenz zurückführen will, ist unzutreffend (s. Brester, Utrecht 1923).

† Eine ähnlich weitreichende Formel für CO_2 siehe in der folgenden Arbeit.

†† P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **49**, 1 und 117, 1916; M. Born, Ann. d. Phys. **55**, 177, 1918, und Dynamik der Kristallgitter.

Resonator bestimmt, sondern durch alle Konstanten C_i und ν_i der Gleichung (8). Während nämlich die ν_i die Eigenfrequenzen des freien Resonators sind, sind die ν'_i im Kristall infolge der Belastung durch gegenseitige Koppelung mit den umgebenden Ionen nach Rot verschoben. Wir haben also im folgenden streng zu unterscheiden zwischen den λ_i und den gegen diese verschobenen kurzwelligeren λ'_i. Formel (8) mit C_i und λ_i ist streng additiv, ist also dann beizuziehen, wenn eine Aufteilung der (ultravioletten) Eigenwellenlängen auf die einzelnen Ionenarten, etwa Na^+ und Cl^- und K^+ und Cl^- vorgenommen werden soll. Dagegen gibt die aus ihr errechenbare Formel (6) die Eigenfrequenzen der Kristallgittertheorie wieder, die in Absorption beobachtbar sein sollten.

Die Konstanten der neu berechneten Formel lauten für:

NaCl:	$C_1 = 1{,}4150 \,.\, 10^{30}$	$\lambda_1 = 343{,}9$ Å.-E.	$p_1 = 2{,}35$
	$C_2 = 2{,}6575 \,.\, 10^{30}$	$\lambda_2 = 935{,}9$ „	$p_2 = 4{,}41$
	$C_3 = 0{,}11230 \,.\, 10^{30}$	$\lambda_3 = 1543{,}4$ „	$p_3 = 0{,}19$
	$C_4 = 1{,}3401 \,.\, 10^{25}$	$\lambda_4 = 45{,}75\,\mu$	$p_4 = 0{,}57$

Aus ihnen sind mit Hilfe der bereits früher* angegebenen Umrechnungsformel die Konstanten der Gleichung (6) wie folgt bestimmt:

NaCl:	$C'_1 = 3 \,.\, 1{,}30 \,.\, 10^{30}$	$\lambda'_1 = 347$ Å.-E.
	$C'_2 = 3 \,.\, 2{,}56 \,.\, 10^{30}$	$\lambda'_2 = 1085$ „
	$C'_3 = 3 \,.\, 0{,}324 \,.\, 10^{30}$	$\lambda'_3 = 1584$ „
	$C'_4 = 3 \,.\, 2{,}79 \,.\, 10^{25}$	$\lambda'_4 = 61{,}67\,\mu$

KCl:	$C_1 = 2{,}0047 \,.\, 10^{30}$	$\lambda_1 = 514{,}6$ Å.-E.	$p_1 = 4{,}61$
	$C_2 = 1{,}8533 \,.\, 10^{30}$	$\lambda_2 = 966{,}9$ „	$p_2 = 4{,}26$
	$C_3 = 0{,}10720 \,.\, 10^{30}$	$\lambda_3 = 1582{,}9$ „	$p_3 = 0{,}25$
	$C_4 = 8{,}2035 \,.\, 10^{24}$	$\lambda_4 = 55{,}09\,\mu$	$p_4 = 0{,}649$
	$C'_1 = 3 \,.\, 1{,}6887 \,.\, 10^{30}$	$\lambda'_1 = 529{,}1$ Å.-E.	
	$C'_2 = 3 \,.\, 2{,}0145 \,.\, 10^{30}$	$\lambda'_2 = 1082{,}8$ „	
	$C'_3 = 3 \,.\, 0{,}26178 \,.\, 10^{30}$	$\lambda'_3 = 1621{,}4$ „	
	$C'_4 = 3 \,.\, 1{,}5884 \,.\, 10^{25}$	$\lambda'_4 = 70{,}23\,\mu$.	

Die Formeln sind gewonnen im Anschluß an die bereits früher mitgeteilten, die unter alleiniger Berücksichtigung der ultravioletten Eigenschwingungen den Dispersionsverlauf im ultravioletten und sichtbaren Gebiet wiedergeben*. Ultrarote Glieder brauchten in jene Formel deshalb nicht aufgenommen zu werden, weil sich deren Einfluß im sichtbaren Spektrum noch kaum bemerkbar macht. Zur Darstellung der Dispersion im ganzen beobachteten Bereich (1800 Å.-E. 22,5 μ) war jedoch in die

* K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, l. c.

Tabelle 1.

λ Å.-E.	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$ beob.	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$ ber.	Differenz ber.—beob.. 10^5	Beobachter*
1 854	0,462 81	0,463 10	+ 29	M_1
1 862	0,460 00	0,460 19	+ 19	"
1 935	0,438 40	0,438 42	+ 2	"
1 977	0,428 50	0,428 45	— 5	"
2 000	0,423 60	0,423 60	0	"
2 110	0,404 76	0,404 88	+ 12	"
2 144	0,400 06	0,400 22	+ 16	M_2, M_1 *Bo*
2 194	0,393 75	0,394 00	+ 25	M_1, *Bo*
2 312	0,381 53	0,381 84	+ 31	*Bo*
2 573	0,363 05	0,363 40	+ 35	"
2 748	0,354 43	0,354 82	+ 39	"
3 403	0,335 69	0,335 97	+ 28	"
3 944	0,327 64	0,327 88	+ 24	$M_{1,2}$
4 415	0,323 17	0,323 34	+ 17	M_2
4 861	0,320 20	0,320 29	+ 9	*P* (od. *Mi L*, M_2 u. *P*)
5 461	0,317 34	0,317 38	+ 7	M_2
5 893	0,315 83	0,315 83	0	*Bo* (od. *Mi Bo*, *Dufet*, *L*, M_2 und *P*)
6 438	0,314 36	0,314 34	— 2	M_2
6 563	0,314 08	0,314 04	— 4	M_2, *P*
7 857	0,311 88	0,311 81	— 7	*P*
8 839	0,310 85	0,310 72	— 13	"
9 822	0,310 09	0,309 94	— 15	"
11 786	0,309 08	0,308 92	— 16	"
17 686	0,307 65	0,307 45	— 20	"
23 573	0,306 88	0,306 65	— 23	"
29 466	0,306 23	0,305 98	— 25	"
33 559	0,305 56	0,305 31	— 25	"
41 252	0,304 82	0,304 56	— 26	"
50 092	0,303 51	0,303 30	— 21	"
58 932	0,302 05	0,301 78	— 27	"
64 825	0,300 87	0,300 63	— 24	*L*, *P*
70 718	0,299 61	0,299 38	— 23	*P*
76 611	0,298 25	0,298 00	— 25	"
79 558	0,297 50	0,297 27	— 23	"
88 398	0,295 13	0,294 89	— 24	"
100 184	0,291 48	0,291 28	— 20	"
117 864	0,285 00	0,284 83	— 17	"
129 650	0,279 88	0,279 76	— 12	"
141 436	0,274 17	0,274 04	— 13	"
153 223	0,267 44	0,267 60	+ 16	"
159 116	0,264 09	0,264 08	— 1	"
179 300	0,250 47	0,250 41	— 6	*R-T*
205 700	0,228 21	0,227 99	— 22	*R*
223 000	0,209 89	0,209 83	— 6	"

* Beobachter: F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**, 603, 1901 (als M_1 zitiert); F. F. Martens, Ann. d. Phys. **8**, 459, 1902 (M_2); Mittelwert zwischen beiden = *Mi*; H. Dufet, Bull. Soc. min. **14**, 130, 1891; S. A. Borel, C. R. **120**, 1406, 1895; Arch. sc. phys. et nat. (3) **34**, 134, 1895 (*Bo*; nach Landolt-Börnstein auf 18° reduziert); F. Paschen, Ann. d. Phys. **26**, 120, 1908 (*P*); H. Rubens, Ann. d. Phys. (4) **26**, 615, 1908 (*R*); H. Rubens und A. Trowbridge, Wied. Ann. **60**, 733, 1897; **61**, 224, 1897 (*R-T*); J. Stefan, Wien. Ber. **63** [2], 239, 1871; Diskussion des Beobachtungsmaterials, s. Herzfeld und Wolf, l. c.

Formeln noch je ein* ultrarotes Glied aufzunehmen, wodurch die Konstanten der ursprünglichen Formel (unwesentlich) modifiziert wurden. Die mit Hilfe der neuen Formel berechneten Brechungsexponenten sind in Tabelle 1 für NaCl, in Tabelle 2 für KCl wiedergegeben. Die

Tabelle 2.

λ Å.-E.	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$ beob.	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$ ber.	Differenz ber.—beob. . 10^5	Beobachter
1 854	0,438 00	0,438 37	+ 37	M_1
1 862	0,434 69	0,434 94	+ 25	„
1 977	0,399 62	0,399 28	— 34	„
2 000	0,394 39	0,394 06	— 33	„
2 044	0,385 70	0,385 39	— 21	„
2 110	0,374 75	0,374 52	— 23	„
2 144	0,369 97	0,369 75	— 22	„
2 194	0,363 58	0,363 47	— 11	„
2 312	0,351 44	0,351 45	+ 1	„
2 573	0,333 36	0,333 58	+ 22	„
2 748	0,325 16	0,325 44	+ 28	„
2 816	0,322 54	0,322 85	+ 31	„
3 082	0,314 38	0,314 69	+ 31	„
3 403	0,307 53	0,307 82	+ 29	„
3 944	0,300 14	0,300 36	+ 22	„
4 415	0,296 01	0,296 20	+ 19	*Mi* M_1 und M_2
4 861	0,293 28	0,293 44	+ 16	M_1 oder *Mi* M_1-*Pulfrich-Stefan*
5 461	0,290 67	0,290 79	+ 12	M_1
5 893	0,289 29	0,289 38	+ 9	*Mi Dufet*-M_1-*Pulfrich-Stefan*
6 438	0,287 95	0,288 02	+ 7	*Mi* M_1 und M_2
6 563	0,287 71	0,287 76	+ 5	M_1 oder *Mi* M_1-*Pulfrich-Stefan*
7 857	0,285 68	0,285 73	+ 5	*P*
8 839	0,284 74	0,284 77	+ 3	„
9 822	0,284 07	0,284 07	0	„
11 786	0,283 17	0,283 16	— 1	„
17 680	0,281 86	0,281 91	+ 5	„
23 573	0,281 37	0,281 30	— 7	„
29 466	0,280 91	0,280 85	— 6	„
35 359	0,280 50	0,280 39	— 11	„
47 146	0,279 52	0,279 41	— 11	„
53 039	0,278 95	0,278 83	— 12	„
58 932	0,278 34	0,278 20	— 14	„
82 505	0,275 23	0,275 01	— 22	„
88 398	0,274 27	0,274 04	— 23	„
100 184	0,272 14	0,271 89	— 25	„
117 860	0,268 27	0,268 07	— 20	„
129 650	0,265 29	0,265 12	— 17	„
141 440	0,262 05	0,261 82	— 23	„
159 120	0,256 26	0,256 16	— 10	„
176 800	0,249 85	0,249 58	— 27	„
181 000	0,248 20	0,247 86	— 34	*R-T*
206 000	0,236 08	0,236 35	+ 27	*R*
225 000	0,225 75	0,225 94	+ 19	„

* C. J. Brester, Utrecht 1923; W. Dehlinger, Phys. ZS. 15, 276. 1914.

Übereinstimmung mit der Beobachtung ist gut. Ebenso stimmt die aus den Formeln extrapolierte Dielektrizitätskonstante mit den gemessenen Werten überein. Sie berechnet sich für KCl zu 4,79, für NaCl zu 5,87, während als wahrscheinlichster experimenteller Wert nach Born* 4,75, bzw. 5,82 anzusehen ist. Die tatsächlich gemessenen Werte sind für KCl 4,94 (Starke); 4,55 (Rubens und Nichols); 4,75 (Schmidt); 4,8 (Rubens); für NaCl 6,12 (Pirani); 5,18 (Rubens und Nichols); 6,29 (Starke); 5,60 (Schmidt); 6,1 (Rubens)**. Die Formel von Martens ergibt für KCl den Wert 4,10, die von Paschen 3,87 und die von Goldhammer 4,19, also in jedem Fall ungenügende Werte.

Die neuen Formeln sind also den älteren, obengenannten, ebenso wie der unvollständigen Formel von Marvin*** in jeder Beziehung überlegen. Die Konstanten der NaCl-Formel befinden sich im Ultraroten in sehr guter Übereinstimmung mit den Daten Maclaurins****, dessen Formel aber ebenfalls im Ultravioletten ein konstantes Glied enthält. In dieser Formel hat (in unserer Bezeichnung) C_4' den Wert $8{,}38 \cdot 10^{25}$, λ_4' den Wert 61,9.

3. Eigenwellenlängen und Reststrahlfrequenzen. Zur Umrechnung der aus den Formeln gewonnenen Eigenfrequenzen auf die Wellenlängen des maximalen Reflexionsvermögens stehen zwei Wege zur Verfügung, die beide eine Verschiebung der Wellenlänge des Reflexionsmaximums (λ_M) gegenüber λ_4' nach der Seite kürzerer Wellen ergeben, so daß sich also λ_M aus λ_4 derart ergibt, daß λ_4' gegenüber λ_4 nach Rot, λ_M gegenüber λ_4' nach Violett verschoben erscheint. Die Beträge dieser Verschiebung sind also entgegengesetzt und, wie vorweggenommen sei, bei KCl und NaCl annähernd gleich groß, so daß z. B. Marvin seinerzeit die ultraroten Eigenwellenlängen seiner Formeln für KCl und NaCl, die unseren λ_4 entsprechen, in annähernder Übereinstimmung mit den beobachteten λ_M fand und daraus schloß, sie seien damit identisch. Dies trifft jedoch auf keinen Fall zu; λ_4 muß erst in λ_4' umgerechnet werden und dieses seinerseits nach Försterling oder Havelock in λ_M.

* M. Born, l. c.

** H. Rubens und E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**, 418, 1897; M. Pirani, Diss. Berl. 1903; H. Starke, Wied. Ann. **60**, 629, 1897; **61**, 804, 1897; W. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**, 919, 1902; **11**, 114, 1903; H. Rubens, Berl. Ber. 1915, S. 4; 1916, S. 1280, und 1917, S. 556.

*** H. H. Marvin, Phys. Rev. **17**, 412, 1921.

**** Richard C. Maclaurin, Proc. Roy. Soc. (A) **81**, 367, 1908.

Nach Försterling* ist der Zusammenhang zwischen λ_M und λ_4' bestimmt durch die Beziehung:

$$\frac{1}{\lambda_M^2} = \frac{1}{\lambda_4'^2} + \frac{\varrho}{4\pi c^2 \cdot 2 n_0^2}, \tag{9}$$

n_0^2 bedeutet hier den konstanten Beitrag der ultravioletten Glieder zum Quadrat des Brechungsexponenten im Ultraroten. Daß n_0^2 in dem in Betracht kommenden Gebiet bereits als konstant angesehen werden darf, läßt sich an Hand der angegebenen Gleichungen für NaCl und KCl leicht verifizieren**. ϱ in Gleichung (9) ist, wie die Ableitung zeigt, in unserer Bezeichnung gleich $4\pi^2 C_4'$; Försterling selbst setzt aber ϱ im Anschluß an Born gleich $\frac{4\pi F'^2 d}{\mu_1 \cdot \mu_2}$ (F' = die Äquivalentladung des Mols in elst. Einh., d = Dichte, μ_1 und μ_2 bedeuten die Atomgewichte der beiden Ionen). Das heißt aber, daß $p_4' = 1$ ist, während es tatsächlich gleich 1,19 sein sollte. Die Annahme $p_4' = 1$ erschien auch zunächst zulässig, solange man annahm, daß p_4' die Zahl der Resonatoren pro Molekül bestimmt. Diese Bedeutung kommt aber nicht p_4', das physikalisch nicht brauchbar ist***, sondern p_4 zu. Der damit gemachte Fehler läßt sich allerdings zunächst leicht beheben, indem man in Försterlings Formel mit dem Faktor p_4' ergänzt. Das führt aber zu noch schlechterer Übereinstimmung der gittertheoretischen Eigenfrequenzen mit den beobachteten λ_M als bei der ursprünglichen Försterlingschen Rechnung****. Das sagt aber keineswegs, daß die von Born und anderen berechneten Eigenwellenlängen unbefriedigend sind. Vielmehr liegt die mangelnde Übereinstimmung an Försterlings Ableitung, bei der an einer Stelle n_0^2 allgemein gleich 1 gesetzt ist, während es tatsächlich von Stoff zu Stoff variiert und z. B. bei NaCl nach der Dispersionsformel den Wert 2,33 hat.

Eine allgemeinere Umrechnungsformel gibt Havelock †. Setzen wir in dieser (Formel 22 auf S. 491 der zitierten Arbeit) den Faktor $\sigma = 0$, was die Formel von Havelock zur Identität mit der unseren bringt,

* H. Försterling, l. c.

** Der Wert für $\lambda = 20{,}6\,\mu$ ist bereits gleich dem Wert für $\lambda = \infty$.

*** Deshalb ist auch der für p_4' angegebene Wert nicht frei von Willkür. Er ist bestimmt verschieden von $p_4 = 1$. Der Wert 1,19 ist berechnet, indem $C'_{p'=1} = 3 \cdot C_{p=1}$ gesetzt ist, was streng richtig wäre bei einem einzigen Glied. ϱ nach Born-Försterling und C_4' der NaCl-Formel unterscheiden sich durch den Faktor 1,18, was wohl den wahren Wert für p_4' bedeutet ($\varrho : 4\pi^2 C_4' = 1{,}18$).

**** Für NaCl geht der Bornsche Wert 61,6 μ jetzt in 46,4 μ über, gegenüber 48,1 nach der Berechnung von Försterling. Die Beobachtung ergibt $\lambda_M = 52\,\mu$.

† T. H. Havelock, l. c.

und ebenso die Dämpfung* b_1, die die Absorption in die allgemeine Dispersionsgleichung einführt, gleich 0, so erhalten wir die Beziehung zwischen λ_M und λ'_4 in unserer Bezeichnung in der Form:

$$a y^4 + b y^3 + c y^2 + d y + f = 0,$$

in der

$$y = \frac{\lambda_4'^2 - \lambda_M^2}{\lambda_M^2} \quad \text{und} \quad a = 3(n_0^2 - 1),$$

$$-b = n_0^4\left(\frac{6\, l'_4}{n_0^2\, \nu_4'^2} - 4\right) + n_0^2\left(8 - \frac{8\, l'_4}{n_0^2\, \nu_4'^2}\right) + \frac{2\, l'_4}{n_0^2\, \nu_4'^2} - 4,$$

$$-c = 3\,\frac{n_0^2\, l'_4}{\nu_4'^2}\left(3 - \frac{l'_4}{n_0^2\, \nu_4'^2}\right) + \frac{2\, l'_4}{\nu_4'^2}\left(\frac{4\, l'_4}{n_0^2\, \nu_4'^2} - 6\right) + \frac{3\, l'_4}{n_0^2\, \nu_4'^2},$$

$$d = \frac{2\, l_4'^2}{n_0^2\, \nu_4'^2}(3\, n_0^2 - 2), \quad -7 = \frac{l_4'^3}{n_0^2\, \nu_4'^6}$$

bedeuten. Zur Umrechnung sind also, ebenso wie bei Försterling, die Konstanten λ'_4, C'_4 und n_0^2 erforderlich. In gut brauchbarer Näherung gibt das (bei Vernachlässigung der höheren Potenzen von y) die einfache Formel

$$\frac{1}{\lambda_M^2} = \frac{1}{\lambda_{4_a}'^2} + \frac{C'_4}{(6\, n_0^2 - 4)\, c^2} = \frac{1}{\lambda_4'^2} + \frac{\varrho}{4\, \pi^2\, c^2\, (6\, n_0^2 - 4)}.$$

Diese ist ganz ähnlich der von Försterling angegebenen, stimmt aber nur für $n_0^2 = 1$ mit ihr überein. $n_0^2 = 1$ war aber gerade die für die meisten Fälle nicht zutreffende Voraussetzung Försterlings.

Umrechnung der aus der Dispersion gewonnenen λ'_4 in λ_M ergibt nach Försterling (mit Korrektur bez. p'_4)

für NaCl: $\lambda'_4 = 61{,}67$, $\lambda_M = 46{,}5\,\mu$ [$\lambda_{M\,\text{beob.}} = 52{,}0$ **],

KCl: $\lambda'_4 = 70{,}23$, $\lambda_M = 55{,}52\,\mu$ [$\lambda_{M\,\text{beob.}} = 63{,}4$ **];

nach Havelock (vollständige Formel)

für NaCl: $\lambda_M = 52{,}10\,\mu$,

KCl: $\lambda_M = 60{,}74\,\mu$;

nach Havelock (Näherung)

für NaCl: $\lambda_M = 52{,}98\,\mu$,

KCl: $\lambda_M = 61{,}87\,\mu$.

---

* Daß die Vernachlässigung der Dämpfung keinen merklichen Fehler bedingt, zeigt eine einfache Überschlagsrechnung. Setzt man $b_1 = \frac{\nu_4}{10}$, was sicher zu groß ist, so bedingt die Vernachlässigung von b_1 bei der Umrechnung nur 0,2% Fehler.

** H. Rubens, Berl. Ber. 1917, S. 47.

Die Übereinstimmung der aus der Dispersionsformel gewonnenen ultraroten Eigenwellenlängen λ_4' mit dem beobachteten λ_M ist also, falls die Umrechnung nach Försterling geschieht, infolge der prinzipiell unzulässigen Annahme über n_0^2 nicht ausreichend, während sie bei Umrechnung nach Havelock sehr befriedigend ist. Die Werte 61,67 für NaCl und 70,23 für KCl zeigen sich in bester Übereinstimmung mit dem Experiment und können wohl als endgültig angesehen werden. Es erscheint berechtigt, sie als Maßstab für die auf rein theoretischem Wege gefundenen Eigenwellenlängen hinzustellen.

4. **Vergleich der neu gewonnenen Eigenwellenlängen mit den früher errechneten.** Zum Vergleich der anderweitig errechneten mit den neu gewonnenen Eigenwellenlängen diene Tabelle 3 (NaCl) und 4 (KCl).

Tabelle 3 (NaCl).

$\lambda_4' = 61{,}67$	(neuer Wert)
$= 61{,}6$	(nach Born * aus der Theorie der Kohäsionskräfte)
$= 64{,}5$	(Försterling ** aus der Born-Karmanschen Theorie der spezifischen Wärme)
$= 66{,}7$	(nach Born *** ohne Korrektur bez. p_4' mit $\varepsilon = 4{,}75$)
$= 61{,}26$	(nach Korrektion des vorhergehenden Wertes bez. p_4'
$= 63{,}67$	und mit $\varepsilon = 5{,}82$, bzw. 6,10)
$= 61{,}8$	(nach Marvin ****.)

Tabelle 4 (KCl).

$\lambda_4' = 70{,}23$	(neuer Wert)
$= 74{,}5$	(nach Born *)
$= 77$	(Försterling **)
$= 78$	(nach Born *** ohne Korrektur mit $\varepsilon = 5{,}82$)
$= 70{,}42$	(vorhergehender Wert korrigiert, bzw. p_4' mit $\varepsilon = 4{,}75$, bzw.
$= 69{,}75$	4,80)
$= 71$	(nach Marvin ****)

Zu den einzelnen Werten ist folgendes zu sagen; Born berechnet im Anschluß an Dehlinger, der noch λ_M zu bestimmen glaubte, aus der Gleichung $n^2 = n_0^2 + \frac{C_4'}{\nu_4'^2 - \nu^2}$ die λ_4'. Dabei setzt er aber, wie nach

* M. Born, Enz. d. Math. Wiss. V, **3**, 529 ff.

** K. Försterling, Ann. d. Phys. **61**, 549, 1920.

*** M. Born, Berl. Ber. 1918, S. 604.

**** H. H. Marvin, l. c.

ihm Försterling, voraus, daß p_4' gleich 1 sei. Die berechneten Werte sind denn auch nicht sehr gut. Ersetzt man C_4' durch seinen genauen Wert, entnimmt n_0^2 der Dispersionsformel und benutzt für ε die gleichen Werte wie Born, so kommt man zu zufriedenstellenden Werten. Die von Born aus der Theorie der elektrostatischen Kohäsionskräfte berechneten Eigenwellenlängen sind dagegen in vorzüglicher Übereinstimmung mit den neu bestimmten Werten, ebenso die von Försterling aus der Born-Karmanschen Theorie der spezifischen Wärmen bestimmten Eigenfrequenzen.

Potsdam und Königsberg, November 1927.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Einsteinstiftung.

Die Dispersion der Kohlensäure vom Ultravioletten bis ins Ultrarote *.

Von **O. Fuchs** in Potsdam.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. November 1927.)

Es wird eine Dispersionsformel für Kohlensäure angegeben, die die Messungen (zwischen 1800 Å.-E. und 13 μ) gut darstellt. Die auftretenden Konstanten werden diskutiert.

Nach der auf der Elektronentheorie beruhenden klassischen Dispersionstheorie wird die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Wellenlänge dargestellt durch die Beziehung:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \sum i \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu^2}, \text{ mit } C_i = \frac{N e^2 p_i}{3 \pi m}. \tag{1}$$

Da für Gase n sehr nahe gleich 1 ist, kann man $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ durch $\frac{2}{3}(n-1)$ ersetzen, so daß sich (1) dann schreibt:

$$n - 1 = \sum i \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu^2}, \text{ worin } C_i \text{ jetzt } = \frac{N e^2 p_i}{2 m \pi} \tag{2}$$

ist. In dieser Formel bedeutet N die Zahl der Moleküle pro cm³. Die ν_i sind die Frequenzen der Absorptionsstellen. Die Faktoren p_i sind nach klassischer Auffassung durch die Zahl der bei der Absorption wirksamen Elektronen pro Molekül, der „Dispersionselektronen“, bestimmt, während sie nach der Quantentheorie mit der Einsteinschen Übergangswahrscheinlichkeit verknüpft sind**. Die ν_i und p_i beanspruchen also in einer auf Grund von Dispersionsmessungen aufgestellten Formel das wesentliche Interesse, erstere, da ihre Kenntnis oft die Lage der direkten Messungen nicht zugänglichen Eigenfrequenzen vermittelt, die p_i, indem durch sie quantitative Aussagen über die Intensität der betreffenden Absorptionsstelle gemacht werden.

Die durch (2) geforderte Abhängigkeit des Brechungsvermögens von der Wellenlänge wurde an einer Reihe von Substanzen bestätigt.

---

* Die Anregung zu dieser Arbeit gab Herr K. L. Wolf. Für wertvolle Hinweise bin ich ihm zu Dank verpflichtet.

** Chr. Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 322, 1920; R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921; R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwiss. **11**, 584, 1923.

Doch erstrecken sich die angegebenen Formeln nur über einen relativ kleinen Teil des Spektrums*, und es erscheint deshalb wichtig, die Gültigkeit von (2) auch für größere Wellenlängenbereiche nachzuweisen. Dispersionsmessungen über einen größeren Bereich liegen bei CO_2 in großer Zahl bei großer Genauigkeit vor. Es soll daher im folgenden für Kohlensäure eine formelmäßige Darstellung der Beobachtungen, die in dieser Vollständigkeit bisher noch ausstand **, gegeben werden.

Als Beobachtungsmaterial sind die Messungen von Ketteler, Koch, Statescu, Cuthbertson und Stoll*** verwandt, deren Werte unter sich gut übereinstimmen. Bei einigen anderen Beobachtern (Gruschke, Stuckert, Walker u. a.) **** ist die Übereinstimmung weniger gut, doch dürfte diese Diskrepanz größtenteils darauf zurückzuführen sein, daß bei der Umrechnung der gemessenen Werte auf 0° und 760 mm die einzelnen Autoren andere Konstanten benutzten. Stärker abweichende Werte hat Wetterblad im Ultraroten, doch läßt sich über die Ursache dieser Verschiedenheit zurzeit nichts aussagen. Jedenfalls scheint es gerechtfertigt, den unter sich übereinstimmenden Messungen von Koch, Statescu, Cuthbertson und Stoll den Vorzug zu geben.

Zu den einzelnen Beobachtungen ist noch folgendes zu bemerken. Die Genauigkeit beträgt bei Koch einige Einheiten der neunten Stelle. Cuthbertson gibt hierüber nichts Genaues an, doch sind seine Messungen als zuverlässig bekannt. Stoll gibt seine Fehler mit 4 bis 5 Einheiten der achten Dezimale an. Dementsprechend sind die Werte bis zu dieser Dezimale berechnet. Die Messungen von Statescu und Koch

* So gibt z. B. Cuthbertson Formeln für das Sichtbare, J. Koch im Bereich von 2000 bis 6000 Å. Nur für einige Kristalle, z. B. NaCl oder KCl, wurden früher Formeln vom Ultraviolett bis ins Ultrarote angegeben, doch sind diese nicht brauchbar, da sie physikalisch unbrauchbare Glieder enthalten. Vgl. hierzu die vorhergehende Arbeit.

** T. Wetterblad (Diss. Upsala 1924) gibt eine solche Formel an. Aber er stützt sich hierbei nur auf seine eigenen Messungen, die von den anderen erheblich abweichen. Auch kann er den Wert der Dielektrizitätskonstante mit seiner Formel nicht richtig wiedergeben. Zudem ist die Formel unvollständig. Seine Werte für λ_i und p_i im Ultraroten stimmen jedoch mit den unten gegebenen verhältnismäßig gut überein.

*** Ketteler, Pogg. Ann. **124**, 390, 1865; J. Koch, Nova Acta (4) **2**, Nr. 5, 1909; Derselbe, Ark. f. Mat. **10**, 11, Nr. 1, 1914; J. Statescu, Phil. Mag. **30**, 737, 1915; C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. **97**, 152, 1920; E. Stoll, Ann. d. Phys. **69**, 81, 1922. Die genannten Arbeiten sind in der Tabelle in dieser Reihenfolge zitiert mit: Kt, K_1, K_2, Stc, C, St.

**** Siehe Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab. 1923, S. 962.

im Ultraroten stimmen bei 8,7 μ sehr gut überein, etwas weniger gut bei 6,7 μ miteinander überein. Cuthbertsons Werte im Sichtbaren weichen etwa um 13 Einheiten der achten Dezimale von denen von Stoll ab. Der Grund dürfte die verschiedene Reduktion auf Normalbedingungen sein. Es erscheint daher statthaft, die Werte von Cuthbertson durchweg um einige Einheiten zu erniedrigen, wie in der Tabelle geschehen.

Die neu berechnete Formel von der Gestalt (2) lautet nun:

$$n - 1 = \frac{7,3205 \,.\, 10^{27}}{17\,341,6 \,.\, 10^{27} - \nu^2} + \frac{8,2060 \,.\, 10^{25}}{4108,8 \,.\, 10^{27} - \nu^2} + \frac{1,1676 \,.\, 10^{23}}{4,845 \,.\, 10^{27} - \nu^2} + \frac{8,1742 \,.\, 10^{21}}{0,405 \,.\, 10^{27} - \nu^2},$$

$$\lambda_1 = 720,41\,\text{Å}, \quad \lambda_2 = 1480,0\,\text{Å}, \quad \lambda_3 = 4,31\,\mu, \quad \lambda_4 = 14,91\,\mu,$$
$$p_1 = 6,716, \quad p_2 = 0,0753, \quad p_3 = 1,729 \quad p_4 = 0,121.$$

Die Tabelle zeigt befriedigende Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung *. Kleinere Verschiedenheiten bei den einzelnen Beobachtern (z. B. Δ ber.–beob. bei Koch negativ, bei Stoll positiv) dürften ebenfalls auf den oben erwähnten Grund zurückzuführen sein. Auffallend ist nur die relativ große Differenz bei 8,7 μ, nicht so sehr der bei 6,7 μ, da hier auch die Messungen nicht übereinstimmen. Leider liegen zur genaueren Prüfung keine weiteren Messungen in diesem Bereich vor. Die angegebene Formel kann jedoch kaum noch eine wesentliche Änderung erfahren **. Ein scheinbar stärkerer Absorptionsstreifen ist bei 2,7 μ *** beobachtet. Er macht sich jedoch in der Dispersion selbst bei 2 μ und 3 μ noch nicht bemerkbar. Wetterblad, der in unmittelbarer Nähe von 2,72 μ mißt, findet sogar dort nur eine schwache Andeutung einer Anomalie. Das besagt aber, daß der zugehörige p-Wert, also die Intensität, im Vergleich zu den beiden Streifen bei 4,3 μ und 14,9 μ gering ist (s. Fig. 1).

Wie schon oben betont, interessieren an dem Ergebnis zunächst die λ_i und p_i. Was $\lambda_1 = 720$ Å.-E. betrifft, so kann es als Schwerpunkt des an die Ionisierung anschließenden kontinuierlichen Spektrums gedeutet

* Die angegebenen Wellenlängen sind bei der Berechnung auf Vakuum zu reduzieren.

** Die nahe den Absorptionslinien liegenden Wellenlängen sind nämlich gegen jede Änderung der Formel sehr empfindlich. Eine Änderung zur Beseitigung der Differenz bei 8,7 μ hätte eine vielfache entsprechende Änderung bei 4 μ und 13,19 μ zur Folge. Solche Variationsmöglichkeiten wurden eingehend geprüft.

*** Cl. Schaefer und B. Philipps, ZS. f. Phys. **36**, 641, 1926.



Tabelle.

λ Å.-E.	(n − 1) . 10⁷ ber.	(n − 1) . 10⁷ beob.	ber. — beob. . 10⁷	Beobachter
237 910	4972,9	4973,0	— 0,1	K_2
244 764	4936,0	4937,0	— 1,0	"
246 482	4927,4	4928,6	— 1,2	"
253 555	4894,4	4895,5	— 1,1	"
257 708	4876,5	4878,0	— 1,5	"
267 577	4838,2	3839,8	— 1,6	"
275 360	4811,2	4813,1	— 1,9	"
276 058	4809,2	4810,9	— 1,7	"
285 780	4779,8	4781,3	— 1,5	"
289 444	4769,6	4771,0	— 1,4	"
292 613	4761,1	4762,1	— 1,0	"
296 813	4750,5	4751,8	— 1,3	"
334 242	4673,9	4674,5	— 0,6	"
354 469	4643,5	4644,1	— 0,6	"
368 104	4626,0	4624,9	+ 1,1	"
386 136	4605,7	4604,6	+ 1,1	"
398 507	4593,6	4593,2	+ 0,4	"
410 925	4582,3	4581,7	+ 0,6	"
435 834	4562,9	4562,7	+ 0,2	St
438 810	4560,9	4560,8	+ 0,1	"
443 771	4557,5	4557,2	+ 0,3	"
447 148	4555,3	4554,7	+ 0,6	"
471 314	4540,9	4540,2	+ 0,7	"
480 0	4536,1	4535,5	+ 0,6	C
491 720	4530,2	4528,9	+ 1,3	K_2
492 192	4530,0	4529,3	+ 0,7	St
501 573	4525,5	4524,9	+ 0,6	"
504 782	4524,0	4523,3	+ 0,7	"
508 5	4522,4	4521,4	+ 1,0	C
520 9	4517,1	4516,1	+ 1,0	"
546 072	4507,4	4506,0	+ 1,4	K_2, St, C
577 0	4497,4	4496,0	+ 1,4	C
579 0	4496,8	4495,3	+ 1,5	"
587 564	4494,1	4493,0	+ 1,1	St
589 6	4493,5	4492,1	+ 1,4	St, Kt
643 8	4479,8	4478,4	+ 1,4	C
667 815	4474,7	4473,1	+ 1,6	St
670 786	4474,1	4472,7	+ 1,4	St, C
703 023	4468,1	4466,7	+ 1,4	St
706 520	4467,4	4465,9	+ 1,5	"
706 722	4467,2	4466,0	+ 1,2	"
714 704	4466,1	4464,9	+ 1,2	"
727 294	4463,8	4463,0	+ 0,8	"
728 181	4463,7	4462,7	+ 1,0	"
738 398	4462,3	4461,1	+ 1,2	"
763 511	4458,4	4458,0	+ 0,4	"
772 376	4457,1	4456,8	+ 0,3	"
794 818	4454,1	4453,7	+ 0,4	"
826 452	4450,2	4450,4	— 0,2	"
852 148	4447,2	4447,6	— 0,4	"
866 795	4445,5	4446,2	— 0,7	"
912 300	4440,8	4442,3	— 1,5	"
922 452	4439,8	4441,4	— 1,6	"

λ Å.-E.	$(n-1) \cdot 10^7$ ber.	$(n-1) \cdot 10^7$ beob.	ber. — beob. . 10^7	Beobachter
10 000	4432	4415	+ 17	Stc
20 000	4358	4336	+ 21	"
30 000	4188	4185	+ 3	"
40 000	2910	2895	+ 15	"
50 000	5334	5316	+ 18	"
67 000	4781	4838	— 57	"
67 094	4780,6	4803,8	— 23,2	K_1
86 784	4637,8	4579,2	+ 58,6	"
87 000	4637	4581	+ 56	"
110 000	4466	4472	— 6	"
131 900	3961	4004	— 43	"

werden *. Dieses Spektrum entsteht dadurch, daß dem bei der Ionisierung vom Atom losgelösten Elektron noch ein gewisser (ungequantelter)

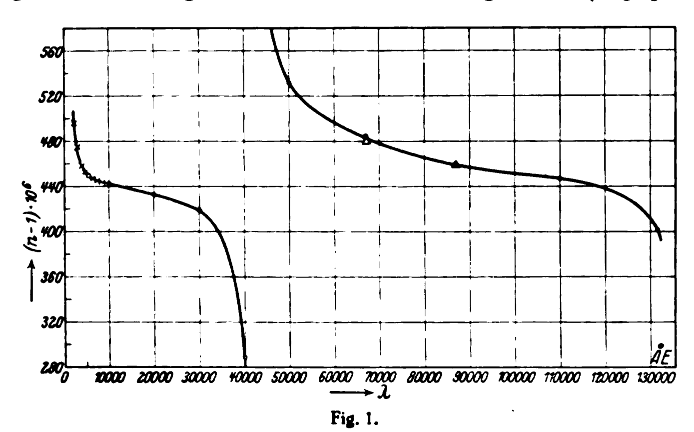


Fig. 1.

Betrag von kinetischer Energie mitgeteilt wird, so daß also für die Absorption hier die Beziehung** gilt: $h\nu_{\text{abs.}} = J + \frac{m}{2} v^2$. Dieses Kontinuum erstreckt sich also von der Seriengrenze nach kürzeren Wellen. Bei

* K. Herzfeld und K. L. Wolf, Ann. d. Phys. **76**, 71 u. 567, 1925. Dieselben, ebenda **78**, 35, 1925. Eine andere Deutung von A. Unsöld (Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927), wonach die in die Dispersionsformel eingehende Wellenlänge kleiner als die der Seriengrenze sein soll, scheint auf Grund der Intensitätsverhältnisse unwahrscheinlich, da die gestrichenen Terme zu stark erscheinen. Vgl. auch die von H. Schüler u. K. L. Wolf, ZS. f. Phys. **34**, 343, 1925, angegebene Dispersionsformel für H_2. Die Deutung des langwelligen Gliedes als Schwerpunkt der ersten Molekülanregung und des kurzwelligen als Schwerpunkt des an die Ionisation anschließenden kontinuierlichen Spektrums wird durch die neuen Messungen von G. H. Dieke u. J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1927, bestätigt.

** Siehe A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 748 ff.

Edelgasen und einfach gebauten Ionen* beträgt die Verschiebung des Schwerpunktes des kontinuierlichen Spektrums gegen die Seriengrenze etwa 50 bis 100 Å. Bei CO_2 ist die Ionisierungsspannung von Mackey** nach der Methode des Elektronenstoßes zu 14 Volt gemessen, das entspricht einer Wellenlänge von 866 Å. Der Unterschied gegenüber dem Schwerpunkt beträgt also hier 146 Å, oder in Energie umgerechnet $= 4{,}6 \,.\, 10^{-20}$ erg. λ_2 entspricht den von Lyman*** gemessenen Absorptionsbanden (1300 bis 1600 Å). Unser Wert 1480 Å entspricht dem Schwerpunkt dieser Banden, also der ersten Molekülanregung. Koch (K_1 l. c.) gibt 1490 Å an. λ_3 bezieht sich nach Eucken auf die unsymmetrische, daher optisch stark aktive Schwingung des C-Atoms gegen die beiden Sauerstoffatome; λ_4 auf die Schwingung des C-Atoms um die Verbindungsachse der beiden Sauerstoffatome****.

Zur Berechnung der p_i wurde bei p_1 und p_2 als schwingende Masse die des Elektrons m eingesetzt, bei p_3 und p_4 eine „resultierende“ Masse μ, gemäß der Beziehung $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2}$, wo entsprechend dem Schwingungsvorgang $\mu_1 = 12$, $\mu_2 = 32$ ist. Da die p_i für die Intensität bestimmend sind, erscheint der Unterschied zwischen p_3 und p_4 zunächst etwas groß im Vergleich zu den Angaben von Cl. Schaefer und Philipps†, die den Unterschied der Stärke der Absorption bei λ_3 und λ_4 nicht sehr groß finden. Sie schließen dies aus Absorptionsmessungen. Nun besteht zwischen p_i und dem von der Absorptionskurve begrenzten Flächenstück (also dem Integral $\int n\varkappa\, d\nu$) die Beziehung††: $p_i = \frac{4\, m\, \nu_i}{N e^2} \int n \varkappa\, d\nu$. Bezeichnet man das Integral bei λ_3 und λ_4 mit J_3 bzw. J_4, so ergibt sich, gerechnet mit den obigen p-Werten, das Verhältnis J_3/J_4 zu 4. Wenn man noch bedenkt, daß die Messungen von Schaefer und Philipps mehr qualitativer Art sind und daß ferner sich einige schwache Absorptionsstreifen in dem Werte von p_3 und p_4 bemerkbar machen können, so erscheint das Resultat durchaus nicht erstaunlich.

Die Brauchbarkeit der Formel läßt sich ferner erweisen durch Berechnung der Dielektrizitätskonstanten. Für diese folgt aus der Formel

* K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, l. c.
** S. Mackey, Phys. Rev. **24**, 319, 1924.
*** Th. Lyman, Astrophys. Journ. **27**, 87, 1908.
**** A. Eucken, ZS. f. Phys. **37**, 714, 1926.
† Cl. Schaefer und B. Philipps, ZS. f. Phys. **36**, 641, 1926.
†† B. Trumpy, ebenda **40**, 595, 1927, S. 610.

der Wert 1,000 975 (durch Extrapolation der Dispersionsformel auf unendlich lange Wellen). Dieser Wert stimmt sehr gut* mit dem von C. T. Zahn** gemessenen $\varepsilon = 1{,}000\,976$ überein. Ältere Beobachtungen*** von Boltzmann (1,000 946), Klemencic (1,000 985), Friths (1,000 948) und Rohmann (1,000 989) sind um diesen Wert gestreut.

* Bezüglich der Bedeutung für die Frage nach der Gestalt der CO_2-Molekel s. K. L. Wolf, ZS. f. phys. Chem. **131**, 90, 1927. Der Zahlenwert für das noch mögliche Moment (Anm. 4, Seite 96 dieser Arbeit) ist durch Druckfehler offensichtlich entstellt.

** C. T. Zahn, Phys. Rev. **27**, 455, 1926.

*** L. Boltzmann, Wien. Ber. **69**, 795, 1874. J. Klemencic, Wien. Ber. **91**, 712, 1885. E. L. Friths, Phys. Rev. **23**, 345, 1924. H. Rohmann, Diss. Straßburg 1910.

Die rationellen Tonsysteme im Quinten-Terzengewebe.

Von **J. Würschmidt** in Tucumán.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 24. September 1927.)

Setzt man gewisse allgemeine Prinzipien über die Bildung der Tonsysteme voraus, so ergeben sich in dem begrenzten Quinten-Terzengewebe $11\,q \times 27\,t$ zehn rationelle Tonsysteme, die mit diesen Prinzipien verträglich sind. Neben dem 5-, 7-, 10- und 12 stufigen System sind es die Systeme von 19, 22, 31, 34, 53 und 118 Stufen. Das 19 stufige System ist die nächstmögliche Erweiterung des heute üblichen 12 stufigen Systems.

Die Bildung unserer heutigen Dur- und Molltonart ist bekanntlich das Ergebnis eines langen Entwicklungsprozesses aus der großen Zahl der griechischen und Kirchentonarten; man kam zur Skala von 12 Halbtönen, die wir in der heute gebrauchten gleichmäßigen Temperierung gleich groß machen, auf die Gefahr hin, größere oder kleinere Abweichungen gegenüber den natürlichen Intervallen hervorzurufen.

In letzter Zeit mehren sich die Versuche, zu einer Erweiterung unseres Tonsystems zu gelangen, indem man die Oktav in mehr als 12 Töne teilt. Nach einigen vorbereitenden, in der Zeitschrift für Physik veröffentlichten Arbeiten* habe ich in zwei Aufsätzen in der „Neuen Stuttgarter Musikzeitung“ ** gezeigt, daß eine Teilung der Oktav in 18, 24 oder 36 Teile keine natürliche Erweiterung unseres Tonsystems darstellen kann, daß wir aber eine solche in einer Teilung in 19 Stufen vor uns hätten.

Der Verfasser des im Jahre 1925 erschienenen Buches: Ariel, „Das Relativitätsprinzip der musikalischen Harmonie“ kommt gleichfalls zur Empfehlung dieses bereits im Jahre 1852 von F. W. Opelt vorgeschlagenen Systems. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß bereits Kaiser Rudolf II. in Prag ein „Universalklavizimbel“ besaß, das 19 Klaves in der Oktav hatte, „indem alle Obertasten verdoppelt und Töne zwischen *e* und *f* sowie zwischen *h* und *c* eingeschaltet waren“ ***.

* J. Würschmidt, ZS. f. Phys. **3**, 89—97, 1920; **5**, 111—120; 198—200, 1921.
** Derselbe, Neue Stuttgarter Musikzeitung **42**, 183—187, 215—216, 1921.
*** H. v. Helmholtz, Die Lehre von den Tonempfindungen, S. 517.



Ohne in der vorliegenden Arbeit das Werk von Ariel kritisieren zu wollen*, sei mir gestattet, eine Untersuchung darüber anzustellen, welche Tonsysteme rationeller Struktur möglich sind, wenn man gewisse allgemeine Prinzipien für ihre Bildung voraussetzt.

Um das Problem näher zu präzisieren, vergleichen wir die nach Ariel und Opelt möglichen Tonsysteme, wobei natürlich die beiden Reihen nach oben fortgesetzt werden können.

	Stufen								
Ariel . . .	12	19	—	31	34	—	53	65	118
Opelt . . .	12	19	22	31	34	43	50	—	—

Eine Untersuchung, die auch die Bildung der wenigerstufigen Systeme, vor allem auch der griechischen und der Kirchentonarten, auf Grund der gleichen allgemeinen Prinzipien behandelt, ist im Erscheinen begriffen.

Zur Darstellung der Intervalle benutzen wir die logarithmische:

Oktav (Schw.-V.** $2:1) = 30\,103$ $(= 10^6 \lg 2)$,
Quint („ „ $3:2) = 17\,609$ $(= 10^6 (\lg 3 - \lg 2))$,
Quart („ „ $4:3) = 12\,494$ $(= 10^6 (\lg 4 - \lg 3))$ usw.

Wir bezeichnen die Töne der *c*-Dur-Tonleiter in gewohnter Weise mit *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *a*, *b*, *c'*, wobei wir nur mit A. von Oettingen aus systematischen Gründen (Bildung der erhöhten und erniedrigten Töne) an Stelle des sonst üblichen *h* den Buchstaben *b* wählen.

Ist *c* der Grundton, so ist seine Quint *g*, die Quint von *g* ist *d*, die Quint von *d* ist *a* und diejenige von *a* ist *e*. Die reine Terz von *c* bezeichnen Hauptmann-Helmholtz mit $\underline{e}$, die reine Terz von $\underline{e}$ mit $\underline{\underline{gis}}$; um auch die höheren reinen Terzen bequem schreiben zu können, wählen wir die Bezeichnungsweise e_1 und gis_2. Entsprechend ist die Unterterz von *c* *as'*, diejenige von *as'* ist fes^2 usw.

Töne, die aus der Oktav herausfallen, werden durch die nötige Zahl von Oktavenschritten in dieselbe zurückgeführt. Somit ist z. B.

$c = 0$, $\quad a = 22\,724$,
$g = 17\,609$, $\quad e = 40\,333 - 30\,103 = 10\,230$,
$d = 35\,218 - 30\,103 = 5115$ $\quad e_1 = 9\,691$.

* Vgl. die Kritik von J. Wallot, ZS. f. Phys. **26**, 725, 1925.
** Schw.-V. = Schwingungsverhältnis.

Wie man sieht, ist das Intervall $e_1\, e = 539$ $\left(\text{Schw.-V. } \frac{81}{80}\right)$; es wird als „syntonisches Komma" bezeichnet.

§ 1. Das Quinten-Terzengewebe. Prinzip I: Alle innerhalb der Oktav existierenden Intervalle werden durch Quintenschritte, durch Terzenschritte* und durch kombinierte QuintenTerzenschritte gebildet.

Prinzip II: Schritte nach oben und unten sind gleichberechtigt.

Stellen wir die Quintenschritte nach oben durch Fortschreiten nach rechts, die Terzenschritte nach oben durch Fortschreiten nach oben dar, so erhalten wir das unendliche Tonfeld, das Öttingen als „Quinten-Terzengewebe" bezeichnet. Tabelle 1 enthält einen Ausschnitt aus demselben, wobei die Intervallzahlen und Bezeichnungen** der Töne beigeschrieben wurden. Als Grundton wurde aus Symmetriegründen nicht *c*, sondern *d* gewählt (*d* liegt in der *c*-Dur-Tonleiter symmetrisch zu den beiden Halbtönen *e f* und *b c*).

Tabelle 1. Das Quinten-Terzengewebe.

$fisis_4$ 10 925	$cisis_4$ 28 534	$gisis_4$ 16 040	$disis_4$ 3 546	$aisis_4$ 21 155	$eisis_4$ 8 661	$bisis_4$ 26 270	$fisisis_4$ 13 776	$cisisis_4$ 1 282	$gisisis_4$ 18 891	$disisis_4$ 6 397
dis_3 1 234	ais_3 18 843	eis_3 6 349	bis_3 23 958	$fisis_3$ 11 464	$cisis_3$ 29 073	$gisis_3$ 16 579	$disis_3$ 4 085	$aisis_3$ 21 694	$eisis_3$ 9 200	$bisis_3$ 26 809
b_2 21 646	fis_2 9 152	cis_2 26 761	gis_2 14 267	dis_2 1 773	ais_2 19 382	eis_2 6 888	bis_2 24 497	$fisis_2$ 12 003	$cisis_2$ 29 612	$gisis_2$ 17 118
g_1 11 955	d_1 29 564	a_1 17 070	e_1 4 576	b_1 22 185	fis_1 9 691	cis_1 27 300	gis_1 14 806	dis_1 2 312	ais_1 19 921	eis_1 7 427
es 2 264	*bes* 19 873	*f* 7 379	*c* 24 988	*g* 12 494	*d* 0	*a* 17 609	*e* 5 115	*b* 22 724	*fis* 10 230	*cis* 27 839
ces^1 22 676	ges^1 10 182	des^1 27 991	as^1 15 297	es^1 2 803	bes^1 20 412	f^1 7 918	c^1 25 527	g^1 13 033	d^1 539	a^1 18 148
$ases^2$ 12 985	$eses^2$ 491	$beses^2$ 18 100	fes^2 5 606	ces^2 23 215	ges^2 10 721	des^2 28 330	as^2 15 836	es^2 3 342	bes^2 20 951	f^2 8 457
$feses^3$ 3 294	$ceses^3$ 20 903	$geses^3$ 8 409	$deses^3$ 26 018	$ases^3$ 13 524	$eses^3$ 1 030	$beses^3$ 18 639	fes^3 6 145	ces^3 23 754	ges^3 11 260	des^3 28 869
$deseses^4$ 23 706	$aseses^4$ 11 212	$eseses^4$ 28 821	$beseses^4$ 16 327	$feses^4$ 3 833	$ceses^4$ 21 442	$geses^4$ 8 948	$deses^5$ 26 557	$ases^4$ 14 063	$eses^4$ 1 569	$beses^4$ 19 178

* Es handelt sich um die natürliche große Terz (Schw.-V. 5 : 4).

** Die Untersuchung der Tonsysteme muß natürlich von den willkürlich gewählten Bezeichnungen unabhängig sein.

Damit auch die kleinen Intervalle zwischen den nahe der Oktav gelegenen Tönen und dieser selbst besser sichtbar werden, schreiben wir für alle Intervalle $i > \frac{1}{2} \cdot 30\,103$ die Werte $i' = -(30\,103 - i)$ und erhalten so die Tabelle 2; es genügt jetzt, die obere Hälfte des Tonfeldes wiederzugeben; in der unteren Hälfte gilt bei Vertauschung von rechts und links das entgegengesetzte Vorzeichen. In der Bezeichnung entspricht sich:

— *is*,	— *isis*	usw.	—	— *es*,	— *eses*	usw.
— *es*,	— *eses*	„	—	— *is*,	— *isis*	„
	d		—	*d*		
	e		—	*c*		
	f		—	*b*		
	g		—	*a*		

und umgekehrt.

Tabelle 2. Das Quinten-Terzengewebe in kleinsten Intervallen.

$fisis_4$	$cisis_4$	$gisis_4$	$disis_4$	$aisis_4$	$eisis_4$	$bisis_4$	$fisisis_4$	$cisisis_4$	$gisisis_4$	$disisis_4$
10 925	-1569	-14 063	3546	-8948	8661	-3833	13 776	1282	-11 212	6397
dis_3	ais_3	eis_3	bis_3	$fisis_3$	$cisis_3$	$gisis_3$	$disis_3$	$aisis_3$	$eisis_3$	$bisis_3$
1234	-11 260	6349	-6115	11 464	-1030	-13 524	4085	-8409	9200	-3294
b_2	fis_2	cis_2	gis_2	dis_2	ais_2	eis_2	bis_2	$fisis_2$	$cisis_2$	$gisis_2$
-8457	9152	-3342	14 267	1773	-10 721	6888	-5606	12 003	-491	-12 985
g_1	d_1	a_1	e_1	b_1	fis_1	cis_1	gis_1	dis_1	ais_1	eis_1
11 955	-539	-13 033	4576	-7918	9691	-2803	14 806	2312	-10 182	7427
—	—	—	—	—	d	a	e	b	fis	cis
—	—	—	—	—	0	-12 494	5115	-7379	10 230	-2264

Es zeigt sich, daß bereits in diesem Ausschnitt eine Reihe sehr kleiner Intervalle auftritt, z. B. 491, 539, 1030, ja noch kleinere als Differenzen, z. B. $12\,003 - 11\,955 = 48$; aus der Tabelle liest man unmittelbar ab, daß $48 = 8q + 1t$ sein muß, wenn wir die nötigen Oktaven abgezogen denken*.

§ 2. Die Bestimmung der kleinsten Intervalle. Die kleinsten Intervalle, die in der reinen Quintenreihe auftreten, ergeben sich durch die Kettenbruchentwicklung des Verhältnisses $30\,103 : 17\,609 = o : q$.

$$30\,103 \underset{1}{:} 17\,609 \underset{1}{:} 12\,494 \underset{2}{:} 5115 \underset{2}{:} 2264 \underset{3}{:} 587 \underset{1}{:} 503 \underset{5}{:} 84 \underset{1}{:} 83 \underset{83}{:} 1,$$

* Bezeichnen wir den Schritt einer Quint mit q, einer Terz mit t und einer Oktav mit o, so ist, da $q = 17\,609$, $t = 9691$, $o = 30\,103$, $8q + 1t = 140\,872 + 9691 = 150\,563$; subtrahieren wir $5o$, so bleibt in der Tat 48.

d. h. es gelten die folgenden Gleichungen:

$$1\,o - 1\,q = 12494 \text{ (Quart)},$$
$$1\,q - (1\,o - 1\,q) = 2\,q - 1\,o = 5115 \text{ (Gr. Ganzton)},$$
$$(1\,o - 1\,q) - 2\,(2\,q - 1\,o) = 3\,o - 5\,q = 2264 \text{ (Kl. Halbton)},$$
$$(2\,q - 1\,o) - 2\,(3\,o - 5\,q) = 12\,q - 7\,o = 587 \text{ (Pyth. Komma) usf.}$$

Oder: 12 Quinten nach aufwärts führen zu dem kleinen Intervall 587.

In gleicher Weise liefert die Kettenbruchentwicklung der reinen Terzenreihe, daß 3 Terzen nach aufwärts zu dem Intervall — 1030, 28 Terzen nach aufwärts zu dem Intervall 421 führen.

Beschränken wir unsere Untersuchung auf ein Feld von 11 Quinten × 27 Terzen, so ergibt sich, daß alle 11 Quinten aus den „konstituierenden" Intervallen $k_1 = 587$ und $k_2 = 2264$, alle 27 Terzen aus $k_1' = 421$ und $k_2' = 1030$ gebildet sind. Tabelle 3.

Tabelle 3. Reine Quinten- und reine Terzenreihe.

Quinten	Terzen	
$12q = k_1 = 587$	$28t = k_1' = 421$	$7t = k_1' + 7k_2' = 7631$
$-5q = k_2 = 2264$	$-3t = k_2' = 1030$	$-24t = 8k_2' = 8240$
$7q = k_1 + k_2 = 2851$	$25t = k_1' + k_2' = 1451$	$4t = k_1' + 8k_2' = 8661$
$-10q = 2k_2 = 4528$	$-6t = 2k_2' = 2060$	$-27t = 9k_2' = 9270$
$2q = k_1 + 2k_2 = 5115$	$22t = k_1' + 2k_2' = 2481$	$1t = k_1' + 9k_2' = 9691$
$-3q = k_1 + 3k_2 = 7379$	$-9t = 3k_2' = 3090$	$-2t = k_1' + 10k_2' = 10721$
$9q = 2k_1 + 3k_2 = 7966$	$19t = k_1' + 3k_2' = 3511$	$26t = 2k_1' + 10k_2' = 11142$
$-8q = k_1 + 4k_2 = 9643$	$-12t = 4k_2' = 4120$	$-5t = k_1' + 11k_2' = 11751$
$4q = 2k_1 + 4k_2 = 10230$	$16t = k_1' + 4k_2' = 4541$	$23t = 2k_1' + 11k_2' = 12172$
$-1q = 2k_1 + 5k_2 = 12494$	$-15t = 5k_2' = 5150$	$-8t = k_2' + 12k_2' = 12781$
$11q = 3k_1 + 5k_2 = 13081$	$13t = k_1' + 5k_2' = 5571$	$20t = 2k_1' + 12k_2' = 13202$
$-6q = 2k_1 + 6k_2 = 14758$	$-18t = 6k_2' = 6180$	$-11t = k_1' + 13k_2' = 13811$
	$10t = k_1' + 6k_2' = 6601$	$17t = 2k_1' + 13k_2' = 14232$
	$-21t = 7k_2' = 7210$	$-14t = k_1' + 14k_2' = 14841$

Wir finden nun alle in dem gegebenen Felde auftauchenden Intervalle durch additive oder subtraktive Kombination der Quinten mit den Terzen*. Wir suchen zunächst die Intervalle < 1030; alle übrigen er-

* Man kann die kleinsten Intervalle auch durch Auflösung von diophantischen Gleichungen bzw. von Kettenbrüchen bilden; z. B. liefert die Gleichung (Kolumne auf der fünften Quint 2264)

$$2264 + x \,.\, 9691 = y \,.\, 30103$$

die Entwicklungen

2264 : 9691 : 2264	2264 : 1030 : 204	7427 : 1030 : 217
0 — 7427	2 — 826	7 — 813
1	3	8

oder

$$-5\,q - 1\,t = -7427, \quad -5\,q + 6\,t = 204, \quad 5\,q + 22\,t = 217,$$
$$-5\,q + 9\,t = -826, \quad 5\,q + 25\,t = -813.$$

geben sich dann durch ein- oder mehrfache Addition von ± 1030. Tabelle 4 enthält alle in dem gegebenen Felde vorkommenden Intervalle < 2803, nach ihrer Größe geordnet; für die Intervalle < 1030 ist außerdem noch ihre Zusammensetzung aus den drei „konstituierenden" Intervallen $\varkappa_1 = 13$, $\varkappa_2 = 35$, $\varkappa_3 = 121$ angegeben, aus denen sich somit alle Intervalle des Feldes zusammensetzen.

Jedes Intervall unseres Tonfeldes hat somit die Form

$$i = a_1 \varkappa_1 + a_2 \varkappa_2 + a_3 \varkappa_3,$$

wobei a_1, a_2, a_3 positive ganze Zahlen sind, oder, wenn wir die in q und t ausgedrückten Werte von $\varkappa_1, \varkappa_2, \varkappa_3$ einsetzen, die Form

$$i = (10\,a_1 - 2\,a_2 - 11\,a_3)\,q + (16\,a_1 - 15\,a_2 + 20\,a_3)\,t.$$

§ 3. Die Begrenzung des Tonfeldes. Lassen wir nun ein beliebiges Intervall verschwinden, d. h. setzen wir den ihm im Tonfeld entsprechenden Ton als neuen Nullpunkt, d. h. Grundton, so ist aus dem vorher doppelt unendlichen Tonbereich ein einfach unendlicher Bereich herausgeschnitten; so entspricht der Bedingung $491 = -4\,q - 2\,t \sim 0$ der in Fig. 1 dargestellte, aus vier unendlichen positiven Terzenreihen und zwei unendlichen positiven Quintenreihen bestehende Bereich. Natürlich könnte man mit demselben Recht die negativen Reihen nehmen (Fig. 1 auf den Kopf gestellt) oder auch nur vier positive und negative Terzenreihen oder zwei positive und negative Quintenreihen.

Tabelle 4. Intervalle < 2803 in dem Felde $11\,q \times 27\,t$.

$13 =$	$10q + 16t =$	$\varkappa_1$	$539 =$	$4q - 1t =$	$4\varkappa_1 + 7\varkappa_2 + 2\varkappa_3$
$35 =$	$-2q - 15t =$	$\varkappa_2$	$574 =$	$2q - 16t =$	$4\varkappa_1 + 8\varkappa_2 + 2\varkappa_3$
$48 =$	$8q + 1t =$	$\varkappa_1 + \varkappa_2$	$622 =$	$10q - 15t =$	$5\varkappa_1 + 9\varkappa_2 + 2\varkappa_3$
$83 =$	$6q - 14t =$	$\varkappa_1 + 2\varkappa_2$	$660 =$	$-7q + 19t =$	$4\varkappa_1 + 7\varkappa_2 + 3\varkappa_3$
$121 =$	$-11q + 20t =$	$\varkappa_3$	$695 =$	$-9q + 4t =$	$4\varkappa_1 + 8\varkappa_2 + 3\varkappa_3$
$169 =$	$-3q + 21t =$	$\varkappa_1 + \varkappa_2 + \varkappa_3$	$708 =$	$1q + 20t =$	$5\varkappa_1 + 8\varkappa_2 + 3\varkappa_3$
$204 =$	$-5q + 6t =$	$\varkappa_1 + 2\varkappa_2 + \varkappa_3$	$730 =$	$-11q - 11t =$	$4\varkappa_1 + 9\varkappa_2 + 3\varkappa_3$
$217 =$	$5q + 22t =$	$2\varkappa_1 + 2\varkappa_2 + \varkappa_3$	$743 =$	$-1q + 5t =$	$5\varkappa_1 + 9\varkappa_2 + 3\varkappa_3$
$239 =$	$-7q - 9t =$	$\varkappa_1 + 3\varkappa_2 + \varkappa_3$	$756 =$	$9q + 21t =$	$6\varkappa_1 + 9\varkappa_2 + 3\varkappa_3$
$252 =$	$3q + 7t =$	$2\varkappa_1 + 3\varkappa_2 + \varkappa_3$	$778 =$	$-3q - 10t =$	$5\varkappa_1 + 10\varkappa_2 + 3\varkappa_3$
$274 =$	$-7q - 24t =$	$\varkappa_1 + 4\varkappa_2 + \varkappa_3$	$791 =$	$7q + 6t =$	$6\varkappa_1 + 10\varkappa_2 + 3\varkappa_3$
$287 =$	$1q - 8t =$	$2\varkappa_1 + 4\varkappa_2 + \varkappa_3$	$813 =$	$-5q - 25t =$	$5\varkappa_1 + 11\varkappa_2 + 3\varkappa_3$
$300 =$	$11q + 8t =$	$3\varkappa_1 + 4\varkappa_2 + \varkappa_3$	$826 =$	$5q - 9t =$	$6\varkappa_1 + 11\varkappa_2 + 3\varkappa_3$
$322 =$	$-1q - 23t =$	$2\varkappa_1 + 5\varkappa_2 + \varkappa_3$	$861 =$	$3q - 24t =$	$6\varkappa_1 + 12\varkappa_2 + 3\varkappa_3$
$335 =$	$9q - 7t =$	$3\varkappa_1 + 5\varkappa_2 + \varkappa_3$	$909 =$	$11q - 23t =$	$7\varkappa_1 + 13\varkappa_2 + 3\varkappa_3$
$370 =$	$7q - 22t =$	$3\varkappa_1 + 6\varkappa_2 + \varkappa_3$	$912 =$	$-4q + 26t =$	$6\varkappa_1 + 10\varkappa_2 + 4\varkappa_3$
$373 =$	$-8q + 27t =$	$2\varkappa_1 + 3\varkappa_2 + 2\varkappa_3$	$947 =$	$-6q + 11t =$	$6\varkappa_1 + 11\varkappa_2 + 4\varkappa_3$
$408 =$	$-10q + 12t =$	$2\varkappa_1 + 4\varkappa_2 + 2\varkappa_3$	$960 =$	$4q + 27t =$	$7\varkappa_1 + 11\varkappa_2 + 4\varkappa_3$
$456 =$	$-2q + 13t =$	$3\varkappa_1 + 5\varkappa_2 + 2\varkappa_3$	$982 =$	$-8q - 4t =$	$6\varkappa_1 + 12\varkappa_2 + 4\varkappa_3$
$491 =$	$-4q - 2t =$	$3\varkappa_1 + 6\varkappa_2 + 2\varkappa_3$	$995 =$	$2q + 12t =$	$7\varkappa_1 + 12\varkappa_2 + 4\varkappa_3$
$504 =$	$6q + 14t =$	$4\varkappa_1 + 6\varkappa_2 + 2\varkappa_3$	$1017 =$	$-10q - 19t =$	$6\varkappa_1 + 13\varkappa_2 + 4\varkappa_3$
$526 =$	$-6q - 17t =$	$3\varkappa_1 + 7\varkappa_2 + 2\varkappa_3$	$1030 =$	$-3t =$	$7\varkappa_1 + 13\varkappa_2 + 4\varkappa_3$

$1043 = 10q + 13t$
$1065 = -2q - 18t$
$1078 = 8q - 2t$
$1113 = 6q - 17t$
$1151 = -11q + 17t$
$1199 = -3q + 18t$
$1234 = -5q + 3t$
$1247 = 5q + 19t$
$1269 = -7q - 12t$
$1282 = 3q + 4t$
$1304 = -7q - 27t$
$1317 = 1q - 11t$
$1330 = 11q + 5t$
$1352 = -1q - 26t$
$1365 = 9q - 10t$
$1400 = 7q - 25t$
$1403 = -8q + 24t$
$1438 = -10q + 9t$
$1451 = 25t$
$1486 = -2q + 10t$
$1499 = 8q + 26t$
$1521 = -4q - 5t$
$1534 = 6q + 11t$
$1556 = -6q - 20t$
$1569 = 4q - 4t$
$1604 = 2q - 19t$
$1652 = 10q - 18t$
$1690 = -7q + 16t$
$1725 = -9q + 1t$
$1738 = 1q + 17t$
$1760 = -11q - 14t$
$1773 = -1q + 2t$
$1786 = 9q + 18t$
$1808 = -3q - 13t$
$1821 = 7q + 3t$
$1856 = 5q - 12t$
$1891 = 3q - 27t$
$1939 = 11q - 26t$
$1942 = -4q + 23t$
$1977 = -6q + 8t$
$1990 = 4q + 24t$
$2012 = -8q - 7t$
$2025 = 2q + 9t$
$2047 = -10q - 22t$
$2060 = -6t$

$2073 = 10q + 10t$
$2095 = -2q - 21t$
$2108 = 8q - 5t$
$2143 = 6q - 20t$
$2181 = -11q + 14t$
$2229 = -3q + 15t$
$2264 = -5q$
$2277 = 5q + 16t$
$2299 = -7q - 15t$
$2312 = 3q + 1t$
$2347 = 1q - 14t$
$2360 = 11q + 2t$
$2395 = 9q - 13t$
$2433 = -8q + 21t$
$2468 = -10q + 6t$
$2481 = +22t$
$2516 = -2q + 7t$
$2529 = 8q + 23t$
$2551 = -4q - 8t$
$2564 = 6q + 8t$
$2586 = -6q - 23t$
$2599 = 4q - 7t$
$2634 = 2q - 22t$
$2682 = 10q - 21t$
$2720 = -7q + 13t$
$2755 = -9q - 2t$
$2768 = 1q + 14t$
$2790 = -11q - 17t$
$2803 = -1q - 1t$

Werden aber gleichzeitig zwei Intervalle gleich Null gesetzt, so wird das Feld zu einem begrenzten und endlichen. Zum Beispiel entspricht den Intervallen

$$491 = -4q - 2t \sim 0,$$
$$252 = 3q + 7t \sim 0$$

das in Fig. 2 dargestellte Feld von 22 Stufen. Es ist klar, daß die Begrenzung des Feldes in verschiedener Weise gewählt werden kann; so ist auch das Feld in Fig. 3 und 4 eines mit 22 Stufen, das den gleichen

verschwindenden Intervallen entspricht. Immer aber können wir die doppelt unendliche Ebene mit unendlich vielen so gefundenen Gebieten lückenlos und ohne Überschneidungen bedecken; als Beispiel diene Fig. 2; ein anderes Beispiel ist das bekannte 53-stufige Feld von Oettingens.

Da es zur Beurteilung eines Systems darauf ankommt, welche kleinen Intervalle in ihm vorkommen und welche nicht, so ist offenbar nicht nur die Stufenzahl z, sondern auch die Form des Feldes von Wichtigkeit.

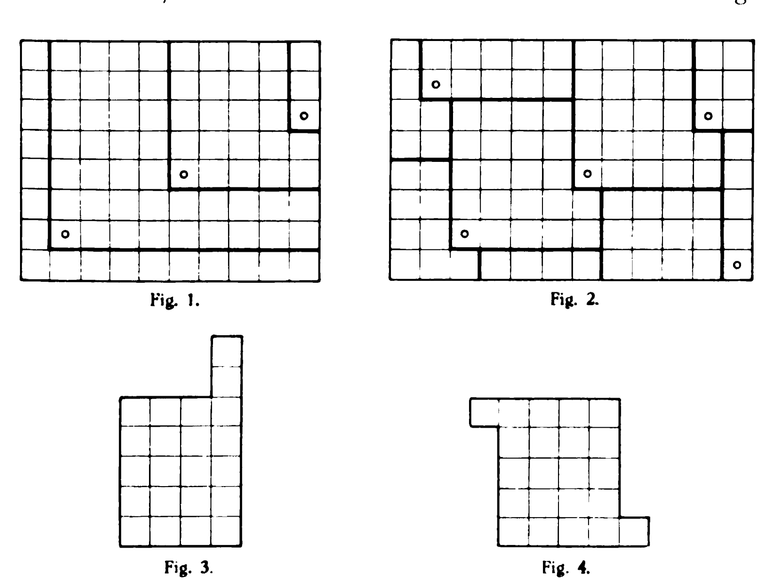


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4.

Zum Beispiel kommt das Intervall $539 = 4\,q - 1\,t$ in den Feldern Fig. 2 und 4 vor, dagegen in dem Felde Fig. 3 nicht.

Die Stufenzahl z ist allein durch die beiden verschwindenden Intervalle bestimmt; sind diese:

$$i_1 = m_1\,q + n_1\,t,$$
$$i_2 = m_2\,q + n_2\,t,$$

so ist die Stufenzahl z, wie geometrisch leicht einzusehen, gleich dem absoluten Betrag von $m_1\,n_2 - m_2\,n_1$

$$z = |m_1\,n_2 - m_2\,n_1|.$$

Oder wenn die beiden verschwindenden Intervalle durch

$$i_1 = (10\,a_1 - 2\,a_2 - 11\,a_3)\,q + (16\,a_1 - 15\,a_2 + 20\,a_3)\,t,$$
$$i_2 = (10\,b_1 - 2\,b_2 - 11\,b_3)\,q + (16\,b_1 - 15\,b_2 + 20\,b_3)\,t$$

gegeben sind, so ist

$$z = \left| 118\,(a_2 b_1 - a_1 b_2) + 205\,(a_3 b_2 - a_2 b_3) + 376\,(a_1 b_3 - a_3 b_1) \right|.$$

Aus dem bisherigen ergibt sich das

Prinzip III. Jedes Tonsystem findet dadurch seine Begrenzung, daß zwei Intervalle gleich Null gesetzt, d. h. daß die ihnen entsprechenden Töne mit dem Grundton identifiziert werden.

Wenn aber zwei Intervalle i_1 und i_2 verschwinden, so hat dies zur Folge, daß in dem Felde noch eine ganze Reihe anderer Intervalle mitverschwindet, nämlich alle Intervalle von der Form

$$i = \lambda_1 i_1 + \lambda_2 i_2,$$

wobei λ_1 und λ_2 ganze Zahlen sind. Zum Beispiel werden gleichzeitig mit $i_1 = 491$ und $i_2 = 252$ in unserem Feld $11\,q \times 17\,t$ alle Intervalle der Tabelle 5 mit verschwinden.

Tabelle 5.
Gleichzeitig mit $i_1 = 491$ und $i_2 = 252$ verschwindende Intervalle.

	$\lambda_2 = 0$	$\lambda_2 = 1$	$\lambda_2 = 2$
$\lambda_1 = 6$	—	—	—
$\lambda_1 = 5$	—	—	—
$\lambda_1 = 4$	—	—	$2468 = -10\,q + 6\,t$
$\lambda_1 = 3$	—	$1725 = -9\,q + 1\,t$	$1977 = -6\,q + 8\,t$
$\lambda_1 = 2$	$982 = -8\,q - 4\,t$	$1234 = -5\,q + 3\,t$	$1486 = -2\,q + 10\,t$
$\lambda_1 = 1$	$491 = -4\,q - 2\,t$	$743 = -1\,q + 5\,t$	$995 = 2\,q + 12\,t$
$\lambda_1 = 0$	0	$252 = 3\,q + 7\,t$	$504 = 6\,q + 14\,t$
$\lambda_1 = -1$	$-491 = 4\,q + 2\,t$	$-239 = 7\,q + 9\,t$	$13 = 10\,q + 16\,t$
$\lambda_1 = -2$	$-982 = 8\,q + 4\,t$	$-730 = 11\,q + 11\,t$	—

	$\lambda_2 = 3$	$\lambda_2 = 4$	$\lambda_2 = 5$
$\lambda_1 = 6$	—	—	$4206 = -9\,q + 23\,t$
$\lambda_1 = 5$	$3211 = -11\,q + 11\,t$	$3463 = -8\,q + 18\,t$	$3715 = -5\,q + 25\,t$
$\lambda_1 = 4$	$2720 = -7\,q + 13\,t$	$2972 = -4\,q + 20\,t$	$3224 = -1\,q + 27\,t$
$\lambda_1 = 3$	$2229 = -3\,q + 15\,t$	$2481 = 22\,t$	—
$\lambda_1 = 2$	$1738 = 1\,q + 17\,t$	$1990 = 4\,q + 24\,t$	—
$\lambda_1 = 1$	$1247 = 5\,q + 19\,t$	$1499 = 8\,q + 26\,t$	—
$\lambda_1 = 0$	$756 = 9\,q + 21\,t$	—	—
$\lambda_1 = -1$	—	—	—
$\lambda_1 = -2$	—	—	—

Natürlich verschwinden auch alle Intervalle mit entgegengesetztem Vorzeichen.

Man sieht, daß man zu dem gleichen Feld gelangt, wenn man z. B. an Stelle von 491 und 252 die Intervalle 995 und 1738 verschwinden läßt. Außerdem kann das Verschwinden von zwei beliebigen Intervallen



der Tabelle 5 auch ein Vielfaches der Stufenzahl 22 ergeben (einschließlich des Wertes 0)*.

In allen Fällen, in denen sich die Stufenzahl 22 ergibt, wird also das Verschwinden der beiden Intervalle 491 und 252 bedingen, daß gleichzeitig auch die Intervalle 743 und 1234 verschwinden, die dem Grundton am nächsten gelegen sind, d. h. durch die kleinste Anzahl von Schritten von diesem aus erreichbar sind (491 durch 6, 743 gleichfalls durch 6, 1234 durch 8 Schritte).

Durch diese benachbartesten Intervalle ist das 22stufige System definiert; wir bezeichnen sie als definierende Intervalle. Da von diesen drei benachbartesten Intervallen das dritte, entfernteste, durch die beiden ersten mitbestimmt ist, so existieren für jedes System zwei definierende Intervalle, J_1 und J_2.

Wenn also zwei beliebige Intervalle i_1 und i_2 verschwinden sollen, so sind zunächst die definierenden Intervalle J_1 und J_2 zu suchen, die geometrisch oder algebraisch leicht gefunden werden können. Diese beiden definierenden Intervalle müssen kleine Intervalle sein, da wir ja die Forderung ihres Verschwindens gestellt haben; als obere Grenze wollen wir den Halbton $2803 = -1\,q - 1\,t$ festsetzen. Ist nun z. B. ein System dadurch definiert, daß der Halbton vernachlässigt wird ($J_1 = 2803 \sim 0$), sowie ein weiteres Intervall, das kleiner als der Halbton ist ($J_2 \sim 0$), so ist klar, daß das System in sich kein Intervall enthalten darf, das kleiner als J_1 ist; denn es wäre unlogisch, das Intervall des Halbtones als definierendes zu nehmen und so zu vernachlässigen und ein kleineres zu erhalten.

Sind allgemein die definierenden Intervalle J_1 und J_2, so darf das System kein Intervall enthalten, das kleiner ist als das größere der beiden definierenden.

---

* Sind die beiden verschwindenden Intervalle

$$i' = \lambda_1 i_1 + \lambda_2 i_2,$$
$$i'' = \mu_1 i_1 + \mu_2 i_2,$$

so ergibt sich aus

$$i_1 = m_1 q + n_1 t,$$
$$i_2 = m_2 q + n_2 t,$$
$$z = m_1 n_2 - m_2 n_1$$

für die Stufenzahl z', die dem Verschwinden von i' und i'' entspricht:

$$\begin{aligned} z' &= |(\lambda_1 m_1 + \lambda_2 m_2)(\mu_1 n_1 + \mu_2 n_2) - (\lambda_1 n_1 + \lambda_2 n_2)(\mu_1 m_1 + \mu_2 m_2)|, \\ &= |(\lambda_1 \mu_2 - \lambda_2 \mu_1)(m_1 n_2 - m_2 n_1)|, \\ &= |(\lambda_1 \mu_2 - \lambda_2 \mu_1)| \cdot z. \end{aligned}$$

Prinzip IV: Ein Tonsystem ist rationell, wenn es kein Intervall enthält, das kleiner ist als das größere der beiden definierenden Intervalle.

Nun sahen wir aber oben, daß die Anordnung der Töne in einem System gegebener Stufenzahl z noch variiert werden kann. Prinzip II fordert allerdings eine symmetrische Anordnung; diese ist bei ungeradem z vollständig, bei geradem bis auf einen Ton möglich. Um nun noch zwischen den verschiedenen möglichen symmetrischen Anordnungen zu unterscheiden, wählen wir diejenige als Normalform des Systems aus, bei der die Töne durch eine möglichst kleine Anzahl von Quinten- und Terzenschritten erreicht werden. Hierbei sollen aber bei Gleichheit der Schrittzahl stets die Quintenschritte vor den Terzenschritten bevorzugt werden.

Prinzip V. Die Normalform eines Systems ist diejenige, bei der die Töne durch eine möglichst kleine Anzahl von Quinten- und Terzenschritten erreicht werden, wobei die Quintenschritte vor den Terzenschritten bei Gleichheit der Schrittzahl bevorzugt werden.

Fig. 5.

Um z. B. das 22stufige System auf die Normalform zu bringen, zeichnen wir nochmals Fig. 2 und legen den Anfangspunkt möglichst in die Mitte (Fig. 5, ○). Von den mit zwei Schritten erreichbaren Tönen fehlt die zweite Oberquint $2\,q\,(\cdot)$; führen wir sie ein, so muß dafür $2\,q - (4\,q + 2\,t) = -2\,q - 2\,t\,(\times)$ ausfallen. Dann erfüllt das System bereits die Bedingungen von Prinzip II und V; an Stelle von $-2\,q - 1\,t$ kann auch der symmetrische Punkt $2\,q + 1\,t$ genommen werden.

Für die Bestimmung der Systeme wird es wichtig sein, die Intervalle der Tabelle 4 nicht nach ihrer Größe, sondern nach ihrer Verwandtschaft zum Grundton zu ordnen, d. h. nach der Zahl der Schritte, durch die sie vom Grundton aus erreicht werden. Wir ordnen sie in doppelter Weise, erstens nach den Quinten-, zweitens nach den Terzenfaktoren. Aus später ersichtlichen Gründen beschränken wir uns auf die ersten acht Quinten- bzw. Terzenfaktoren.

§ 4. Die Bildung der Tonsysteme. Ein Blick auf Tabelle 2 zeigt, daß unter den Verwandten zweiten Grades sich der große Halbton 2803 befindet. Wir suchen zunächst diejenigen Tonsysteme, für die $J_1 = 2803$ das erste definierende Intervall ist. Das zweite definierende Intervall soll jedenfalls kleiner als 2803 sein.

Tabelle 6.
Intervalle < 2803 im Felde $11\,q \times 27\,t$ geordnet nach Quinten- bzw. Terzenschritten.

I. Nach Quintenschritten		II. Nach Terzenschritten.	
Q.-Faktor 0.		**T.-Faktor 0.**	
1030	$= -3\,t$	2264	$= -5\,q$
2060	$= -6\,t$		
Q.-Faktor 1.		**T.-Faktor 1.**	
2803	$= -1\,q - 1\,t$	2803	$= -1\,q - 1\,t$
1773	$= -1\,q + 2\,t$	2312	$= 3\,q + 1\,t$
743	$= -1\,q + 5\,t$	539	$= 4\,q - 1\,t$
287	$= 1\,q - 8\,t$	48	$= 8\,q + 1\,t$
Q.-Faktor 2.		**T.-Faktor 2.**	
2516	$= -2\,q + 7\,t$	1773	$= -1\,q + 2\,t$
		491	$= -4\,q - 2\,t$
		1078	$= 8\,q - 2\,t$
Q.-Faktor 3.		**T.-Faktor 3.**	
2312	$= 3\,q + 1\,t$	1030	$= -3\,t$
1282	$= 3\,q + 4\,t$	1234	$= -5\,q + 3\,t$
252	$= 3\,q + 7\,t$	1821	$= 7\,q + 3\,t$
Q.-Faktor 4.		**T.-Faktor 4.**	
539	$= 4\,q - 1\,t$	1282	$= 3\,q + 4\,t$
491	$= -4\,q - 2\,t$	1569	$= 4\,q - 4\,t$
1569	$= 4\,q - 4\,t$	982	$= -8\,q - 4\,t$
1521	$= -4\,q - 5\,t$	**T.-Faktor 5.**	
2599	$= 4\,q - 7\,t$	743	$= -1\,q + 5\,t$
2551	$= -4\,q - 8\,t$	1521	$= -4\,q - 5\,t$
		2108	$= 8\,q - 5\,t$
Q.-Faktor 5.		**T.-Faktor 6.**	
2264	$= -5\,q$	2060	$= -6\,t$
1234	$= -5\,q + 3\,t$	207	$= -5\,q + 6\,t$
204	$= -5\,q + 6\,t$	791	$= 7\,q + 6\,t$
Q.-Faktor 6.		**T.-Faktor 7.**	
2564	$= 6\,q + 8\,t$	2516	$= -2\,q + 7\,t$
1977	$= -6\,q + 8\,t$	252	$= 3\,q + 7\,t$
Q.-Faktor 7.		2599	$= 4\,q - 7\,t$
1821	$= 7\,q + 3\,t$	2012	$= -8\,q - 7\,t$
791	$= 7\,q + 6\,t$	**T.-Faktor 8.**	
Q.-Faktor 8.		287	$= 1\,q - 8\,t$
48	$= 8\,q + 1\,t$	2551	$= -4\,q - 8\,t$
1078	$= 8\,q - 2\,t$	2564	$= 6\,q + 8\,t$
982	$= -8\,q - 4\,t$	1977	$= -6\,q + 8\,t$
2108	$= 8\,q - 5\,t$		
2012	$= -8\,q - 7\,t$		

1. Systeme auf der Basis $2803 = -1\,q - 1\,t \sim 0$.

Es sei bekannt, daß gleichzeitig mit $J_1 = i_1 = 2803$ ein bestimmtes Intervall $|i_2| = m\,q + n\,t$ verschwinde (Verwandtschaftsgrad $|m| + |n|$). Wir können nun stets entweder durch Kombination

dieses Intervalles mit $J_1 = i_1$ Intervalle finden, die geringeren Verwandtschaftsgrad haben, oder wir erhalten Intervalle des gleichen Verwandtschaftsgrades.

Der erste Fall liegt vor, wenn m und n beide positiv oder negativ sind; rechnen wir mit dem absoluten Betrag von i_2, so können wir m und n als positiv setzen und erhalten, wenn $m > n$:

$$
\begin{array}{llr}
i_1 = -1q - 1t, & & \\
|i_2| = mq + nt, & \text{Grad} & m + n, \\
|i_2| + i_1 = (m-1)q + (n-1)t, & \text{„} & m + n - 2, \\
|i_2| + 2i_1 = (m-2)q + (n-2)t, & \text{„} & m + n - 4, \\
\vdots & & \\
|i_2| + (n-1)i_1 = (m-n+1)q + 1t, & \text{„} & m - n + 2, \\
|i_2| + ni_1 = (m-n)q, & \text{„} & m - n, \\
|i_2| + (n+1)i_1 = (m-n-1)q - 1t, & \text{„} & m - n, \\
\vdots & & \\
|i_2| + (m-1)i_1 = 1q + (n-m+1)t, & \text{„} & m - n, \\
|i_2| + mi_1 = (n-m)t, & \text{„} & m - n, \\
|i_2| + (m+1)i_1 = -1q + (n-m-1), & \text{„} & m - n + 2,
\end{array}
$$

d. h. eine Reihe von Intervallen des Verwandtschaftsgrades $m - n$; das Entsprechende gilt für den Fall $n > m$.

Von diesen an sich gleichberechtigten Intervallen bevorzugen wir das mit dem größten Quintenfaktor $m - n$ und dem Terzenfaktor Null als definierendes. Unter den Intervallen der reinen Quintenreihe ist aber nur ein einziges, das kleiner als 2803 ist, nämlich $-5q = 2264$. Also ist das einzige mögliche System das 5stufige System, das durch

$$J_1 = 2803 \sim 0,$$
$$J_2 = 2264 \sim 0$$

definiert ist.

Im zweiten Falle mögen in dem gegebenen verschwindenden Intervall m und n verschiedenes Vorzeichen haben; es sei $|i_2| = mq - nt$. Dann ist der Verwandtschaftsgrad $m + n$, und durch ein- oder mehrfache Kombination mit i_1 wird der Verwandtschaftsgrad zunächst konstant bleiben, dann aber, wenn man entweder über die reine Quintenreihe oder über die reine Terzenreihe hinausgelangt, jeweils um zwei Einheiten ansteigen. Wir können also kein verwandteres Intervall finden und bevorzugen auch in diesem Falle das Intervall mit dem Quintenfaktor $|m - n|$ und dem Terzenfaktor Null. Es kann auch hier nur 2264 in Betracht kommen.

Dieses 5stufige System besteht aus dem Grundton sowie seiner ersten und zweiten Ober- und Unterquint

c *g* *d* *a* *e*

hat also die in Tabelle 7 angegebene Leiter

Tabelle 7.
Leiter des 5stufigen Systems.

$$\left.\begin{array}{l} d = 0 \\ e = 5\,115 \\ g = 12\,494 \end{array}\right\} \begin{array}{c} 5115 \\ \\ 7379 \\ \overline{5115} \end{array} \left\{\begin{array}{r} 0 = d \\ -\ 5\,115 = c \\ -\ 12\,494 = a \end{array}\right.$$

Das System entspricht somit der Gleichung:

$$2 \,.\, 7379 + 3 \,.\, 5115 = 30\,103.$$

Daß dieses System die „Normalform" der verschiedenen möglichen 5stufigen Leitern darstellt, wird in meiner ausführlichen Arbeit gezeigt werden.

2. Systeme auf der Basis $2264 = -5q \sim 0$.

Da bei dem 5stufigen System 2803 und 2264 die definierenden Intervalle sind, so ist die „rationelle" Teilung des Intervalls 2803 die in 2264 und $2803 - 2264 = 539$. Wenn wir nun, um höherstufige Systeme zu finden, das Intervall 2803 aufrecht erhalten, so werden wir eines seiner Teilintervalle verschwinden lassen. Wir beginnen mit $2264 \sim 0$.

Alle möglichen Systeme haben eine Stufenzahl z entweder $= 5$ oder gleich einem Vielfachen von 5. Es sei das gleichzeitig mit 2264 verschwindende Intervall von der Form

$$i_2 = \pm m q \pm n t.$$

Ist $m > 5$, so kann durch einfache oder doppelte Addition oder Subtraktion von $5q$ ein verwandteres Intervall gefunden werden, das den Quintenfaktor 0, 1 oder 2 hat. Das definierende Intervall J_2 hat also die Form:

$$J_2 = \pm \varkappa \cdot q \pm n t, \quad (\varkappa = 0,\ 1,\ 2).$$

n, der Terzenfaktor von J_2 bzw. i_2 darf höchstens gleich 2 sein, da sonst in dem System die Intervalle $491 = -4q - 2t$ und $1773 = -1q + 2t$ auftreten, die beide < 2264 sind, also das System unrationell machen. Ein Blick auf Tabelle 6 zeigt, daß den Bedingungen

$$J_2 = \pm \varkappa q \pm \lambda t, \quad \varkappa = 0,\ 1,\ 2, \quad \lambda = 0,\ 1,\ 2$$

einzig und allein die Intervalle $2803 = -1q - 1t$ und $1773 = -1q + 2t$ genügen. $2803 \sim 0$ liefert mit $2264 \sim 0$ das bereits be-

kannte 5stufige System; 1773 $\sim$ 0 und 2264 $\sim$ 0 ergaben ein 10stufiges System, das zunächst in der Form der Fig. 6 erscheint. Legen wir, um es zu normalisieren (Fig. 7), den Anfangspunkt möglichst in die Mitte, etwa nach 1, so sind von den Verwandten ersten Grades bereits vorhanden $1\,q$ (2), $-1\,q$ (3), $-1\,t$ (4), während $1\,t$ fehlt. Führen wir diesen Ton ein (5), so muß $1\,t - (-1\,q + 2\,t) = 1\,q - 1\,t$ (×) ausfallen. Von den Verwandten zweiten Grades sind bereits vorhanden $\pm 2\,q$ (6 und 7), sowie $-1\,q - 1\,t$ (8); führen wir den zu letzterem symmetrischen Ton $1\,q + 1\,t$ (9) ein, so muß $(1\,q + 1\,t) - (-1\,q + 2\,t) = 2\,q - 1\,t$ (××)

Fig. 6.

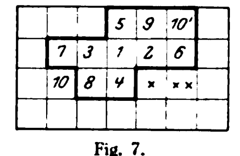


Fig. 7.

ausfallen. Nun ist das System normalisiert; statt des Tones $-2\,q - 1\,t$ (10) kann der dazu symmetrische Ton $2\,q + 1\,t$ (10') genommen werden.

Das System hat also die Form:

		fis_1	cis_1	gis_1
c	g	d	a	e
(as^1)	es^1	bes^1		

und seine Leiter ist die der Tabelle 8. (Wir wählen gis_1)

Tabelle 8.

Leiter des 10stufigen Systems.

Ton		Wert	Differenz	Wert		Ton
d	=	0		0	=	d
			2803			
es'	=	2 803		— 2 803	=	cis_1
			2312			
e	=	5 115		— 5 115	=	c
			4576			
fis_1	=	9 691		— 9 691	=	bes^1
			2803			
g	=	12 494		— 12 494	=	a
			2312			
gis_1	=	14 806				
			2803			

Die Gleichung des Systems ist demnach

$$2 \,.\, 4576 + 5 \,.\, 2803 + 3 \,.\, 2312 = 30\,103.$$

3. Systeme auf der Basis $1773 = -1\,q + 2\,t \sim 0$.

Da sich, wie oben gezeigt, von dem Intervall 2264 das neue Intervall 1773 abspaltet (wobei als Differenz 491 auftritt), so lassen wir nunmehr 2264 zu, dagegen 1773 verschwinden.

1. Hat das zweite Intervall i_2 einen geraden Terzenfaktor und gleiches Vorzeichen des Terzen- und Quintenfaktors, so ist:

$$\begin{array}{lll}
i_1 & = -1q + 2t, & \\
|i_2| & = mq + 2rt. & \text{Grad } m + 2r, \\
|i_2| - i_1 & = (m+1)q + (2r-2)t, & \text{„} \quad m + 2r - 1, \\
|i_2| - 2i_1 & = (m+2)q + (2r-4)t, & \text{„} \quad m + 2r - 2, \\
\vdots & & \\
|i_2| - (r-1)i_1 & = (m+r-1)q + 2t, & \text{„} \quad m + r + 1, \\
|i_2| - r i_1 & = (m+r)q, & \text{„} \quad m + r, \\
|i_2| - (r+1)i_1 & = (m+r+1)q - 2t, & \text{„} \quad m + r + 3,
\end{array}$$

d. h. das verwandteste Intervall ist $J_2 = |i_2| - r i_1$ oder eines der reinen Quintenreihe; als solches käme nur 2264 in Betracht, was das schon behandelte 10stufige System ergibt.

2. Hat der Quintenfaktor das entgegengesetzte Vorzeichen, so erniedrigt sich der Verwandtschaftsgrad unter Umständen noch rascher:

$$\begin{array}{lllll}
i_1 & = -1q + 2t, & & & \\
|i_2| & = mq - 2rt, & \text{Grad } m + 2r, & & \\
|i_2| + i_1 & = (m-1)q - (2r-2)t, & \text{„} \quad m + 2r - 3, & \text{oder, wenn} & m = 0: 2r - 1, \\
|i_2| + 2i_1 & = (m-2)q - (2r-4)t, & \text{„} \quad m + 2r - 6, & \text{„} \quad \text{„} & m < 2: 2r - m - 2, \\
\vdots & & & & \\
|i_2| + (r-1)i_1 & = (m-r+1)q - 2t, & \text{„} \quad m - r + 3, & \text{„} \quad \text{„} & m < r - 1: r - m + 1 \\
|i_2| + r i_1 & = (m-r)q, & \text{„} \quad m - r, & \text{„} \quad \text{„} & m < r \;\; : r - m, \\
|i_2| + (r+1)i_1 & = (m-r-1)q + 2t, & \text{„} \quad m - r + 1, & \text{„} \quad \text{„} & m < r + 1: r - m + 3
\end{array}$$

Das verwandteste Intervall ist wieder das der reinen Quintenreihe.

3. Für einen ungeraden Terzenfaktor werden wir durch analoge Reduktion zu einem verwandtesten Intervall kommen, das den Terzenfaktor ± 1 hat. Tabelle 6 zeigt, daß die Intervalle 2803, 2312, 539, 48, sowie irgendwelche nicht in der Tabelle aufgeführte Intervalle mit dem Terzenfaktor 1 und dem Quintenfaktor > 8 in Betracht kommen.

a) $2803 = -1q - 1t$ mit $1773 = -1q + 2t$ liefert aber das Intervall $7379 = -3q$, das vom gleichen Grade wie 1773 ist; da aus reinen Quinten gebildet, ist es als definierendes vorzuziehen; es darf natürlich nicht verschwinden.

b) $2312 = 3q + 1t$ mit $1773 = -1q + 2t$ liefert ein 7stufiges System, das sich zunächst in der Form der Fig. 8 darstellt. Bezeichnen



wir den zweiten Ton links unten mit c bzw. d, so heißt das 7stufige, nicht normalisierte System:

a_1	e_1	b_1		bzw.	b_1	fis_1	cis_1	
f	c	g	d		g	d	a	e

ist also genau die natürliche c-Dur- bzw. d-Dur-Tonleiter.

Tabelle 9.
7stufige (Dur-) Tonleiter.

Ton		Wert	Intervall
d	=	0	
			5115
e	=	5 115	
			4576
fis_1	=	9 691	
			2803
g	=	12 494	
			5115
a	=	— 12 494	
			4576
b_1	=	— 7 918	
			5115
cis_1	=	— 2 803	
			2803
d	=	0	

Gleichung des 7stufigen (Dur-) Systems:

$$3 . 5115 + 2 . 4576 + 2 . 2803 = 30\,103.$$

Auf die Ableitung der Molltonleiter sowie anderer 7stufiger Leitern aus dieser Form sei hier nicht eingegangen.

Normalisierung (für d als Grundton): Von den Verwandten ersten Grades fehlt bes^1; führen wir diesen Ton ein, so muß wegen $1773 \sim 0\, b_1$ ausfallen. Von den Verwandten zweiten Grades ist $2\,q$ vorhanden, dagegen fehlt $-2\,q$; dieses (c) eingeführt, muß wegen $2302 \sim 0\; cis_1$ ausfallen. Also ist das normalisierte System:

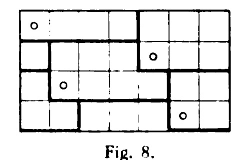


Fig. 8.

		fis_1		
c	g	d	a	e
		bes^1		

Ihm entspricht die Leiter Tabelle 10 und dieselbe Gleichung wie oben.

Tabelle 10.
Leiter des normalisierten 7stufigen Systems.

Ton		Wert	Intervall	Wert		Ton
d	=	0		0	=	d
			5115			
e	=	5 115		— 5 115	=	c
			4576			
fis_1	=	9 691		— 9 691	=	bes^1
			2803			
g	=	12 494		— 12 494	=	a
			5115			

c) $539 = 4\,q - 1\,t$ mit $1773 = -1\,q + 2\,t$ ergibt sofort $2312 = 3\,q + 1\,t$, also das bereits behandelte 7stufige System.

d) $48 = 8\,q + 1\,t$ mit $1773 = -1\,q + 2\,t$ liefert ein System, das, normalisiert oder nicht, das kleine Intervall $539 = 4\,q - 1\,t$ enthält, also nicht rationell ist.



Nun können noch Intervalle mit dem Quintenfaktor > 8 und dem Terzenfaktor ± 1 in Betracht kommen, die in Tabelle 6 nicht angeführt sind. Alle derartigen Intervalle > 539 kommen aus dem unter *d* angeführten Grunde nicht in Frage; Intervalle dieser Art < 539 sind aber nicht vorhanden, wie ein Blick auf Tabelle 4 lehrt.

4. Systeme auf der Basis $2312 = 3q + 1t \sim 0$.

Da Abschnitt 3 zu dem relativ großen Intervall 2312 geführt hat, so wollen wir dieses untersuchen, bevor wir uns den kleineren Teilintervallen zuwenden.

Bei beliebigem Intervall i_2 kann durch Kombination mit 2312 der Grad erniedrigt werden, wenn der Quintenfaktor von $i_2 \geqq 3$ ist. Im günstigen Falle wird der Grad sukzessiv um 4, im ungünstigen um 2 erniedrigt, bis der Quintenfaktor 0,1 oder 2 ist.

Es kommen somit von Tabelle 6 I. die ersten drei Gruppen, d. h. sieben Intervalle in Frage.

a) $1030 = -3t$ mit $2312 = 3q + 1t$ ergibt ein System, das 1773 einschließt, also nicht rationell ist.

b) $2060 = -6t$ mit $2312 = 3q + 1t$ ergibt ein gleichfalls nicht rationelles System, da es 1773 und 1030 enthält.

c) $2803 = -1q - 1t$ mit $2312 = 3q + 1t$ ergibt $5115 = 2q$ als definierendes Intervall, das nicht verschwinden darf.

d) $1773 = -1q + 2t$ mit $2312 = 3q + 1t$ ergibt das bereits behandelte 7stufige System.

e) $743 = -1q + 5t$ mit $2312 = 3q + 1t$ ergibt ein nicht rationelles System, das 1030 einschließt.

f) $287 = +1q - 8t$ mit $2312 = 3q + 1t$ ergibt ein nicht rationelles System, das 1030 und 743 einschließt.

g) $2516 = -2q + 7t$ mit $2312 = 3q + 1t$ ergibt ein nicht rationelles System, das 1030 einschließt.

Man sieht leicht, daß auch Intervalle mit einem Terzenfaktor > 8 und einem Quintenfaktor 0,1 oder 2 keine rationellen Systeme ergeben, da sie entweder 1030 oder 743 oder 287 oder mehrere dieser Intervalle enthalten.

5. Systeme auf der Basis $539 = 4q - 1t \sim 0$.

Die bisherigen rationellen Teilungen waren:

$$2803 = 2264 + 539,$$
$$2264 = 1773 + 491,$$
$$1773 = 2312 + 539,$$

d. h. es ist jetzt das Verschwinden von 539 und 491 zu untersuchen.



Für die Basis $539 = 4q - 1t \sim 0$ kommen aus den oben angeführten Gründen die ersten vier Gruppen von Tabelle 6 I., d. h. zehn Intervalle als zweite Definierende in Frage.

a) $1030 = -3t$: ergibt ein 12stufiges rationelles System.
b) $2060 = -6t$: irrationell (enthält 1030).
c) $2803 = -1q - 1t$: 5stufiges System (bereits untersucht).
d) $1773 = -1q + 2t$: 7 „ „ „ „
e) $743 = -1q + 5t$: 19 „ „ (rationell!).
f) $287 = 1q - 8t$: 31 „ „ „
g) $2516 = -2q + 7t$: liefert das zu große definierende Intervall $3055 = 2q + 6t$.
h) $2312 = 3q + 1t$: 7stufiges System (bereits untersucht).
i) $1282 = 3q + 4t$: liefert $743 = -1q + 5t$ und damit das 19stufige System.
k) $252 = 3q + 7t$: liefert $287 = -1q + 8t$ und damit das 31stufige System.

Es ergeben sich auf dieser Basis also drei neue Systeme, die wir gesondert untersuchen:

A. Das 12stufige System. Es tritt zunächst in der Form der Fig. 9 auf. Normalisierung: (Fig. 10).

1. Anfangspunkt nach 1.
2. Verwandte 1. Grades: sämtlich vorhanden (2, 3, 4, 5).
3. Verwandte 2. Grades: vorhanden 6, 7, 8, 9 und 10, fehlt $2q$; 29 als 11 eingeführt, dafür $-2q + 1t$ (×) eliminiert.
4. Verwandte 3. Grades: vorhanden 12 $(-2q - 1t)$; an seiner Stelle kann auch $2q + 1t$ genommen werden: das Schema des Systems ist demnach:

	b_1	fis_1	cis_1	gis_1
c	g	d	a	e
(as')	es'	bes'	f'	

seine Tonleiter vgl. Tabelle 11.

Tabelle 11.
Tonleiter des normalisierten 12stufigen Systems.

$d =$	0			0	$= d$
		2803			
$es^1 =$	2 803			$-$ 2 803	$= cis_1$
		2312			
$e =$	5 115			$-$ 5 115	$= c$
		2803			
$f^1 =$	7 918			$-$ 7 918	$= b_1$
		1773			
$fis_1 =$	9 691			$-$ 9 691	$= bes^1$
		2803			
$g =$	12 494			$-$ 12 494	$= a$
		2312			
$gis_1 =$	14 806				
				2803	

Die Gleichung des Systems ist

$$7 \cdot 2803 + 3 \cdot 2312 + 2 \cdot 1773 = 30\,103.$$

Aus diesem System entsteht durch Temperierung das heute übliche, indem wir die drei konstituierenden Intervalle 2803, 2312 und 1773 durch 2508,6 ersetzen (= 30103 : 12).

B. Das 19stufige System stellt sich zunächst in der Form der Fig. 11 dar. Normalisierung (Fig. 12):

1. Anfangspunkt nach 1.

2. Verwandte 1. Grades: sämtlich vorhanden (2, 3, 4, 5).

3. Verwandte 2. Grades: vorhanden 6, 7, 8, 9, 10, 11 und 12. Neu eingeführt: $2q$ (13); dafür eliminiert: $-2q + 1t$ (×).

4. Verwandte 3. Grades: vorhanden 14, 15, 16, 17. Neu eingeführt: $1q + 2t$ (18); dafür eliminiert: $-2q - 2t$ (××). $2q + 1t$ darf nicht

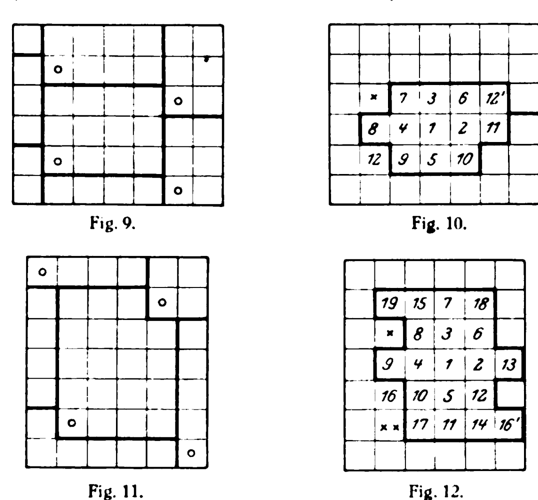


Fig. 9. Fig. 10.

Fig. 11. Fig. 12.

eingeführt werden, da es mit $-2q - 1t$ das Intervall $-4q - 2t = 491$ bildet.

5. Verwandte 4. Grades: vorhanden $-2q + 2t$ (19); wir dürfen ihn nicht durch den verwandteren Ton $2q + 1t$ ersetzen, da dieser mit $-2q - 1t$ das Intervall 491 bildet. Aus Symmetriegründen ersetzen wir $-2q - 1t$ (16) durch $-2q - 2t$ (16') und erhalten so das Schema

Tabelle 12.

gis_2	dis_2	ais_2	eis_2	
	h_1	fis_1	cis_1	
c	g	d	a	e
	es^1	bes^1	f^1	
	ces^2	ges^2	des^2	as^2

Die Gleichung des Systems ist:

$$2 . 2312 + 10 . 1773 + 1 . 1569 + 6 . 1030 = 30103,$$

d. h. es treten hier vier konstituierende Intervalle auf, von denen das erste mehr als doppelt so groß ist als das letzte; die Skala ist somit

Tabelle 13.

Leiter des normalisierten 19stufigen Systems.

			Intervall			
d	=	0	1773	0	=	d
dis_2	=	1 773	1030	— 1 773	=	des^2
es^1	=	2 803	2312	— 2 803	=	cis_1
e	=	5 115	1773	— 5 115	=	c
eis_2	=	6 888	1030	— 6 888	=	ces^2
f^1	=	7 918	1773	— 7 918	=	b_1
fis_1	=	9 691	1030	— 9 691	=	bes^1
ges_2	=	10 721	1773	— 10 721	=	ais^2
g	=	12 494	1773	— 12 494	=	a
gis_2	=	14 267		— 14 267	=	as^2
			1569			

nicht sehr gleichmäßig geteilt. Führen wir nun als ein dem Prinzip V noch übergeordnetes Prinzip ein:

Prinzip VI. Die konstituierenden Intervalle eines jeden Systems sollen möglichst wenig voneinander verschieden sein; d. h. die Teilung des Systems in z Stufen soll eine möglichst gleichmäßige sein, so müssen wir das an nur zwei Stellen auftretende Intervall 2312 eliminieren. Da $e = 2\,q$ gegenüber dem gleichverwandten $es^1 = -1\,q - 1\,t$ vorzuziehen ist, eliminieren wir es^1, indem wir es durch $es^2 = 3342$ ersetzen. Ebenso tritt cis_2 an die Stelle von cis_1. Das System hat also nunmehr die Form:

cis_2	gis_2	dis_2	ais_2	eis_2		
		b_1	fis_1			
	c	g	d	a	e	
			bes^1	f^1		
		ces^2	ges^2	des^2	as^2	es^2

und die Leiter der Tabelle 14.

Tabelle 14.

Leiter des gleichmäßigst geteilten 19stufigen Systems.

			Intervall			
d	=	0	1773	0	=	d
dis_2	=	1 773	1569	— 1 773	=	des^2
es^2	=	3 342	1773	— 3 342	=	cis_2
e	=	5 115	1773	— 5 115	=	c
eis_2	=	6 888	1030	— 6 888	=	ces^2
f^1	=	7 918	1773	— 7 918	=	b_1
fis_1	=	9 691	1030	— 9 691	=	bes^1
ges^2	=	10 721	1773	— 10 721	=	ais_2
g	=	12 494	1773	— 12 494	=	a
gis_2	=	14 267		— 14 267	=	as^2
			1569			

Und die Gleichung des gleichmäßigst geteilten 19 stufigen Systems ist:

$$12 \,.\, 1773 + 3 \,.\, 1569 + 4 \,.\, 1030 = 30103.$$

C. Das 31 stufige System. Es tritt zunächst in der Form von Fig. 13 auf. Bei der Normalisierung ist besonders darauf zu achten, daß sich nicht das Intervall 491 einschleicht. Es ergibt sich folgendes Schema

		$eisis_4$		
bis_3	$fisis_3$	$cisis_3$	$gisis_3$	$disis_3$
gis_2	dis_2	ais_2	eis_2	
	b_1	fis_1	cis_1	
c	g	d	a	e
	es^1	bes^1	f^1	
	ces^2	ges^2	des^2	as^2
$deses^3$	$ases^3$	$eses^3$	$beses^3$	fes^2
		$ceses^4$		

und die Leiter der Tabelle 15.

Tabelle 15.
Leiter des normalisierten 31stufigen Systems.

Ton		Wert	Intervall	Wert		Ton
d	=	0		0	=	d
$eses^3$	=	1 030	1030	— 1 030	=	$cisis_3$
dis_2	=	1 773	743	— 1 773	=	des^2
es^1	=	2 803	1030	— 2 803	=	cis_1
$disis_3$	=	4 085	1282	— 4 085	=	$deses^3$
e	=	5 115	1030	— 5 115	=	c
fes^3	=	6 145	1030	— 6 145	=	bis_3
eis_2	=	6 888	743	— 6 888	=	ces^2
f^1	=	7 918	1030	— 7 918	=	b_1
$eisis_4$	=	8 661	743	— 8 661	=	$ceses^4$
fis_1	=	9 691	1030	— 9 691	=	bes^1
ges^2	=	10 721	1030	— 10 721	=	ais_2
$fisis_3$	=	11 464	743	— 11 464	=	$beses^3$
g	=	12 494	1030	— 12 494	=	a
$ases^3$	=	13 524	1030	— 13 524	=	$gisis_3$
gis_2	=	14 267	743	— 14 267	=	as^2
			1569			

Gleichung des Systems

$$1 \,.\, 1569 + 2 \,.\, 1282 + 18 \,.\, 1030 + 10 \,.\, 743 = 30103.$$

Nach Prinzip VI müssen wir das Intervall 1569 zu vermeiden suchen. Hierfür bieten sich folgende Möglichkeiten, an Stelle von gis_2 und as^2 zu setzen, wenn wir von ganz entfernten Tönen absehen:

a) $gis_2 + 539 = 14806 = gis_1$ und $as^2 - 539 = -14806 = as^1$,

b) $gis_2 + 287 = 14554 = beseses^6$ und $as^2 - 287 = -14554 = fisisisis^6$.

Das heißt im ersten Falle eine Teilung des Intervalles $ases^3 - gisis_3$ in $1282 + 491 + 1282$, was ja vermieden werden soll, im zweiten Falle in

1030 + 995 + 1030. Um das Auftreten des kleinen Intervalles 491 oder des neuen Intervalles 995 zu vermeiden, verzichten wir lieber an dieser Stelle auf die Symmetrie, indem wir etwa gis_2 beibehalten, aber anstelle von as^2 as^1 einführen. Dann erhalten wir die Teilung der Tabelle 16.

Tabelle 16.

Leiter des gleichmäßigst geteilten 31 stufigen Systems.

Wie Tabelle 15, nur:

$$\left.\begin{array}{l} ases^3 = 13\,524 \\ gis_2 = 14\,267 \end{array}\right\} \underbrace{743 \qquad 1282}_{1030} \left\{\begin{array}{l} -13\,524 = gisis_3 \\ -14\,806 = as^1 \end{array}\right.$$

und die Gleichung

$$3 \,.\, 1282 + 19 \,.\, 1030 + 9 \,.\, 743 = 30\,103.$$

6. Systeme auf der Basis $491 = -4q - 2t \sim 0$.

Für die Basis $491 \sim 0$ kommen gleichfalls die ersten vier Gruppen von Tabelle 6 I in Frage, d. h. die ersten zehn Intervalle.

a) $1030 = -3t$: liefert $539 = 4q - 1t$: 12 stuf. System (bereits unters.);
b) $2030 = -6t$: nicht rationell (enthält 1030);
c) $2803 = -1q - 1t$: liefert $5115 = 2q$, was nicht verschwinden darf;
d) $1773 = -1q + 2t$: liefert $2264 = -5q$: 10 stuf. Syst. (bereits unters.);
e) $743 = -1q + 5t$: rationelles 22 stufiges System;
f) $287 = 1q - 8t$: „ 34 „ „
g) $2516 = -2q + 7t$: liefert $3007 = 2q + 5t$, was nicht verschw. darf;
h) $2312 = 3q + 1t$: liefert $2803 = -1q - 1t$ und $5115 = 2q$, siehe oben unter c);
i) $1282 = 3q + 4t$: liefert $1773 = -1q + 2t$ und $2264 = -5q$, vgl. d);
k) $252 = 3q + 7t$: liefert $743 = -1q + 5t$: ration. 22 stuf. Syst.

Es ergaben sich somit auf dieser Basis zwei neue Systeme:

A. Das 22 stufige System. Das 22 stufige System kennen wir bereits in der Form der Fig. 2 und 4 und auch in der Normalform Fig. 5; sein Schema ist

gis_2	dis_2	ais_2	eis_2	
e_1	b_1	fis_1	cis_1	gis_1
c	g	d	a	e
(as^1)	es^1	bes^1	f^1	c^1
	ces^2	ges^2	des^2	as^2

Seine Gleichung ist

$$12 \,.\, 1773 + 7 \,.\, 1030 + 3 \,.\, 539 = 30\,103.$$

Das System unterscheidet sich von dem normalisierten 19 stufigen nur durch Hinzunahme der Töne e_1, c^1 und gis_1; es entspricht wegen des großen Unterschiedes zwischen 539 und 1773 wenig dem Prinzip VI.

Versucht man, das Intervall 539 durch Wahl weniger verwandter Töne an den kritischen Stellen zu vermeiden, so muß man zunächst an Stelle von $e_1 = 4576$ und $c^1 = -4576$ die Intervalle $disis_3 = 4085$ und

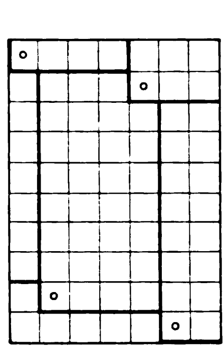


Fig. 13.

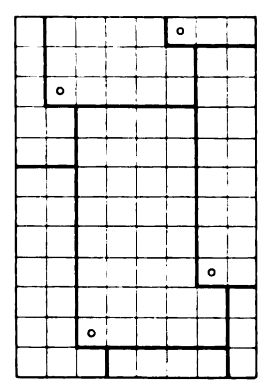


Fig. 14.

$deses^3 = -4085$ einsetzen, ferner, da das Intervall $gis_2 - as^2$ nur gleich 1569 ist und dies noch unterteilt sein soll, muß man $gis_2 = 14\,267$ und

Tabelle 17.

Leiter des normalisierten 22stufigen Systems.

$d =$	0		0	$= d$
$dis_2 =$	1 773	1773	— 1 773	$= des^2$
$es^1 =$	2 803	1030	— 2 803	$= cis_1$
$e_1 =$	4 576	1773	— 4 576	$= c^1$
$e =$	5 115	539	— 5 115	$= c$
$eis_2 =$	6 888	1773	— 6 888	$= ces^2$
$f^1 =$	7 918	1030	— 7 918	$= b_1$
$fis_1 =$	9 691	1773	— 9 691	$= bes^1$
$ges^2 =$	10 721	1030	— 10 721	$= ais_2$
$g =$	12 494	1773	— 12 494	$= a$
$gis_2 =$	14 267	1773	— 14 267	$= as^2$
$gis_1 =$	14 806	539		
		1030		

$as^2 = -14\,267$ durch $ases^3 = 13\,524$ und $gisis_3 = -13\,524$ ersetzen, während gis_1 erhalten bleiben kann. Dem entspricht das Schema:

			$gisis_3$	$disis_3$
	dis_2	ais_2	eis_2	
	b_1	fis_1	cis_1	gis_1
c	g	d	a	e
	es^1	bes^1	f^1	
	ces^2	ges^2	des^2	
$deses^3$	$ases^3$			

und somit die Leiter Tabelle 18.

Tabelle 18. Leiter des gleichmäßigst geteilten 22stufigen Systems.

Ton		Wert	Differenz	Wert		Ton
d	=	0	1773	0	=	d
dis_2	=	1 773	1030	— 1 773	=	des^2
es^1	=	2 803	1282	— 2 803	=	cis_1
$disis_3$	=	4 085	1030	— 4 085	=	$deses^3$
e	=	5 115	1773	— 5 115	=	c
eis_2	=	6 888	1030	— 6 888	=	ces^2
f^1	=	7 918	1772	— 7 918	=	b_1
fis_1	=	9 681	1030	— 9 691	=	bes^1
ges^2	=	10 721	1773	— 10 721	=	ais_2
g	=	12 494	1030	— 12 494	=	a
$ases^3$	=	13 524	1282	— 13 524	=	$gisis^3$
gis_1	=	14 806				
			1773			

Die entsprechende Gleichung ist:

$$9 . 1773 + 3 . 1282 + 10 . 1030 = 30\,103.$$

B. Das 34stufige System. Das 34stufige System stellt sich zunächst in der Form der Fig. 14 dar, normalisiert entspricht es dem Schema:

		$eisis_4$	$bisis_4$	
bis_3	$fisis_3$	$cisis_3$	$gisis_3$	
gis_2	dis_2	ais_2	eis_2	
e_1	b_1	fis_1	cis_1	gis_1
c	g	d	a	e
(as^1)	es^1	bes^1	f^1	c^1
	ces^2	ges^2	des^2	as^2
	$ases^3$	$eses^3$	$beses^3$	fes^3
	$feses^4$	$ceses^4$		

Tabelle 19.
Leiter des normalisierten 34stufigen Systems.

Ton		Wert	Differenz	Wert		Ton
d	=	0	1030	0	=	d
$eses^3$	=	1 030	743	— 1 030	=	$cisis_3$
dis_2	=	1 773	1030	— 1 773	=	des^2
es^1	=	2 803	1030	— 2 833	=	cis_1
$feses^4$	=	3 833	743	— 3 833	=	$bisis_4$
e_1	=	4 576	539	— 4 576	=	c^1
e	=	5 115	1030	— 5 115	=	c
fes^3	=	6 145	743	— 6 145	=	bis_3
eis_2	=	6 888	1030	— 6 888	=	ces^2
f^1	=	7 918	743	— 7 918	=	b_1
$eisis_4$	=	8 661	1030	— 8 661	=	$ceses^4$
fis_1	=	9 691	1030	— 9 691	=	bes^1
ges^2	=	10 721	743	— 10 721	=	ais_2
$fisis_3$	=	11 464	1030	— 11 464	=	$beses^3$
g	=	12 494	1030	— 12 494	=	a
$ases^3$	=	13 524	743	— 13 524	=	$gisis_3$
gis_2	=	14 267	539	— 14 267	=	as^2
gis_1	=	14 806				
			1030			

Die Gleichung des Systems ist:

$$19 . 1030 + 12 . 743 + 3 . 539 = 30\,103.$$

Die beiden letzten Abschnitte haben zu folgenden rationellen Teilungen der Intervalle geführt:

$1030 = 539 + 491$	12 stufiges	System
$743 = 539 + 204$	19 „	„
$743 = 491 + 252$	22 „	„
$539 = 287 + 252$	31 „	„
$491 = 287 + 204$	34 „	„

Wir werden deshalb nunmehr untersuchen, welche Systeme auf den Basen 1030, 743, 287, 252 und 204 möglich sind.

7. Systeme auf der Basis $1030 = -3t \sim 0$.

Alle auf dieser Basis möglichen Systeme bestehen aus drei Quintenreihen. Ist der Quintenfaktor des zweiten definierenden Intervalls > 4, so enthält das System sicher das Intervall 539, ist also nicht rationell. Der Terzenfaktor ist 0, 1 oder 2 (durch Reduktion des beliebigen Intervalls i_2 mit 1030). Beiden Bedingungen genügen die folgenden Intervalle (Tabelle 6):

$2803 = -1q - 1t$ und $1773 = -1q + 2t$: liefern $7379 = -3q$; zu groß;
$2312 = 3q + 1t$: nicht rationell (enthält 1773);
$539 = 4q - 1t$ und $491 = -4q - 2t$: rat. 12 stuf. Syst. (bereits unters.).

Auf der Basis 1030 ist somit kein neues System möglich.

8. Systeme auf der Basis $743 = -1q + 5t \sim 0$.

Mittels $743 = -1q + 5t$ kann, wenn nötig, der Grad eines beliebigen mitverschwindenden Intervalls i_2 stets so weit erniedrigt werden, daß der Terzenfaktor < 5 wird. Wir betrachten deshalb die ersten 14 Intervalle von Tabelle 6, II, wobei wir von den bereits untersuchten (2264, 2803, 2312, 539, 1773, 491 und 1030) absehen können:

$48 = 8q + 1t$: nicht rationell (enthält 539);
$1078 = 8q - 2t$: „ „ („ 539);
$1234 = -5q + 3t$: liefert $491 = -4q - 2t$; 22 stuf. Syst. (bereits unters.);
$1821 = 7q + 3t$: „ $1078 = 8q - 2t$ (siehe oben);
$1282 = 3q + 4t$: „ $539 = 4q - 1t$; 19 stuf. Syst. (bereits unters.);
$1569 = 4q - 4t$: „ $2312 = 3q - 1t$ (siehe oben);
$982 = -8q - 4t$: „ $1725 = -9q - 1t$; nicht rationell (enth. 539).

Auch hier wird also kein neues System geliefert.



9. Systeme auf der Basis $287 = 1q - 8t \sim 0$.

Wir haben die acht ersten Gruppen von Tabelle 6, II zu untersuchen, soweit die Intervalle noch nicht auftraten:

$48 =$	$8q + 1t$:	nicht rationell (enthält 252 und 204)
$1078 =$	$8q - 2t$:	„ „ („ 252 „ 204)
$1234 =$	$-5q + 3t$:	„ „ („ 1030)
$1821 =$	$7q + 3t$:	„ „ („ 1030)
$1282 =$	$3q + 4t$:	liefert $2851 = 7q$; zu groß
$1569 =$	$4q - 4t$:	„ $2851 = 7q$; „ „
$982 =$	$8q - 4t$:	nicht rationell (enthält 491)
$1521 =$	$-4q - 5t$:	liefert $1234 = -5q + 3t$ (siehe oben)
$2108 =$	$8q - 5t$:	„ $1821 = 7q + 3t$ („ „)
$2060 =$	$-5t$:	„ $1773 = -1q + 2t$ („ „)
$204 =$	$-5q + 6t$:	„ $491 = -4q - 2t$ („ „)
$791 =$	$7q + 6t$:	„ $1078 = 8q - 2t$ („ „)
$2516 =$	$-2q + 6t$:	„ $2803 = -1q - 1t$ („ „)
$252 =$	$3q + 7t$:	„ $539 = 4q - 1t$ („ „)
$2599 =$	$4q - 7t$:	„ $2312 = 3q + 1t$ („ „)
$2012 =$	$-8q - 7t$:	„ $1725 = -9q + 1t$; nicht rationell (enth. 539)

Kein neues System.

10. Systeme auf der Basis $252 = 3q + 7t \sim 0$ und auf der Basis $204 = -5q + 6t \sim 0$.

Führt man in entsprechender Weise die Untersuchung der ersten sieben Gruppen von Tabelle 6, II für $252 \sim 0$ bzw. der ersten sechs Gruppen für $204 \sim 0$ durch, so findet man ein einziges neues System, nämlich das durch

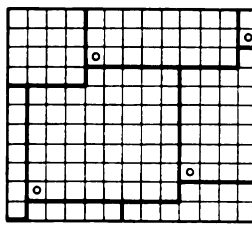


Fig. 15.

$$J_1 = 252 = 3q + 7t,$$
$$J_2 = 48 = 8q + 1t$$

definierte 53 stufige System von Oettingens.

Das 53 stufige System stellt sich zunächst in der Form der Fig. 15 dar; normalisiert entspricht es dem Schema

			$aisis_4$	$eisis_4$				
		bis_3	$fisis_3$	$cisis_3$	$gisis_3$	$disis_2$		
	cis_2	gis_2	dis_2	ais_2	eis_2	bis_2	$fisis_2$	
d_1	a_1	e_1	b_1	fis_1	cis_1	gis_1	dis_1	
bes	*f*	*c*	*g*	*d*	*a*	*e*	*b*	*fis*
	des^1	as^1	es^1	bes^1	f^1	c^1	g^1	d^1
	$beses^2$	fes^2	ces^2	ges^2	des^2	as^2	es^2	
		$deses^3$	$ases^3$	$eses^3$	$beses^3$	fes^3		
				$ceses^4$	$geses^4$			

Die Gleichung des Systems ist:

$$14 . 743 + 20 . 539 + 17 . 491 + 2 . 287 = 30\,103.$$

Tabelle 20. Leiter des normalisierten 53stufigen Systems.

Ton		Wert	Intervall	Wert		Ton
d	=	0		0	=	d
			539			
d^1	=	539		— 539	=	d_1
			491			
$eses^3$	=	1 030		— 1 030	=	$cisis_3$
			743			
dis_2	=	1 773		— 1 773	=	des^2
			539			
dis_1	=	2 312		— 2 312	=	des^1
			491			
es^1	=	2 803		— 2 803	=	cis_1
			539			
es^2	=	3 342		— 3 343	=	cis_2
			743			
$disis_3$	=	4 085		— 4 085	=	$deses^3$
			491			
e_1	=	4 576		— 4 576	=	c^1
			539			
e	=	5 115		— 5 115	=	c
			491			
fes^2	=	5 606		— 5 606	=	bis_2
			539			
fes^3	=	6 145		— 6 145	=	bis_3
			743			
eis_2	=	6 888		— 6 888	=	ces^2
			491			
f	=	7 379		— 7 379	=	b
			539			
f^1	=	7 818		— 7 918	=	b_1
			743			
$eisis_4$	=	8 661		— 8 661	=	$ceses^4$
			287			
$geses^4$	=	8 948		— 8 948	=	$aisis_4$
			743			
fis_1	=	9 691		— 9 691	=	bes^1
			039			
fis	=	10 230		— 10 230	=	bes
			491			
ges^2	=	10 721		— 10 721	=	ais_2
			743			
$fisis_3$	=	11 464		— 11 464	=	$beses^3$
			639			
$fisis_2$	=	12 003		— 12 003	=	$beses^2$
			491			
g	=	12 494		— 12 494	=	a
			539			
g^1	=	13 033		— 13 033	=	a_1
			491			
$ases^3$	=	13 534		— 13 524	=	$gisis_3$
			743			
gis_2	=	14 267		— 14 267	=	as^2
			539			
gis_1	=	14 806		— 14 806	=	as^1
			491			

Nach Prinzip VI werden wir das nur zweimal auftretende Intervall 287 vermeiden; zu diesem Zwecke ersetzen wir $geses^4 = 8948 = 1\,q - 4\,t$ durch $fis_2 = 9152 = -4\,q + 2\,t$ und analog $aisis_4 = -8948 = -1\,q + 4\,t$ durch $bes^2 = -9152 = 4\,q - 2\,t$. Es tritt also statt der Teilung des Intervalls $cisis_4 - fis_1$ in $287 + 743$ diejenige in $491 + 539$ auf; somit wird die Gleichung des gleichmäßigst geteilten 53stufigen Systems:

$$12 \,.\, 743 + 22 \,.\, 539 + 19 \,.\, 491 = 30\,103.$$

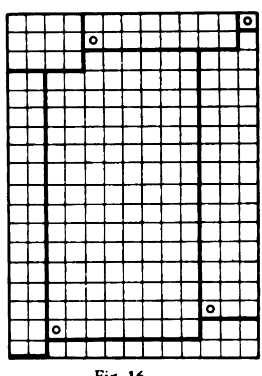


Fig. 16.

Die rationelle Teilung von 252 war diejenige in 204 und 48; es bleibt also noch die Basis 48 zu untersuchen.

11. Systeme auf der Basis $48 = 8\,q + 1\,t \backsim 0$.

Mit $48 \sim 0$ kann ein beliebiges zweites Intervall, dessen Quintenfaktor > 8 ist, auf ein verwandteres mit dem Quintenfaktor 0 bis 7 reduziert werden; es kommen also die ersten acht Gruppen der Tabelle 6, I

Tabelle 21. Leiter des normalisierten 118stufigen Systems.

		Stufe		
d =	0	287	— 0 =	*d*
feseseses^8 =	287	252	— 287 =	*bisisisis*$_8$
d^1 =	539	204	— 539 =	*d*$_1$
cisisis$_5$ =	743	287	— 743 =	*eseses*^{5}
eses^3 =	1 030	252	— 1 030 =	*cisis*$_3$
cisisis$_4$ =	1 282	287	— 1 282 =	*eseses*^{4}
eses^4 =	1 569	204	— 1 569 =	*cisis*$_4$
dis$_2$ =	1 773	287	— 1 773 =	*des*^{2}
feseses^6 =	2 060	252	— 2 060 =	*bisisis*$_6$
dis$_1$ =	2 312	204	— 2 312 =	*des*^{1}
cisisisis$_7$ =	2 526	287	— 2 516 =	*eseseses*^{7}
es^1 =	2 803	252	— 2 803 =	*cis*$_1$
cisisisis^6 =	3 055	387	— 3 055 =	*eseseses*^{6}
es^2 =	3 342	204	— 3 342 =	*cis*$_2$
disis$_4$ =	3 546	287	— 3 546 =	*deses*^{4}
feses^4 =	3 833	252	— 3 833 =	*bisis*$_4$
disis$_3$ =	4 085	287	— 4 085 =	*deses*^{3}
feses^5 =	4 372	204	— 4 372 =	*bisis*$_5$
e$_1$ =	4 576	287	— 4 576 =	*c*^{1}
geseseses^7 =	4 863	252	— 4 863 =	*aisisisis*$_7$
e =	5 115	204	— 5 115 =	*c*
disisis$_6$ =	5 319	287	— 5 319 =	*deseses*^{6}
fes^2 =	5 606	252	— 5 606 =	*bis*$_2$
disisis$_5$ =	5 858	287	— 5 858 =	*deseses*^{5}
fes^3 =	6 145	204	— 6 145 =	*bis*$_3$
eis$_3$ =	6 349	287	— 6 349 =	*ces*^{3}
geseses^5 =	6 636	252	— 6 636 =	*aisisis*$_5$
eis$_2$ =	6 888	287	— 6 888 =	*ces*^{2}
geseses^6 =	7 175	204	— 7 175 =	*aisisis*$_6$
f =	7 379	252	— 7 379 =	*b*
disisisis$_7$ =	7 631	287	— 7 631 =	*deseseses*^{7}
f^1 =	7 918	204	— 7 918 =	*b*$_1$
eisis$_5$ =	8 122	287	— 8 122 =	*ceses*^{5}
geses^3 =	8 409	252	— 8 409 =	*aisis*$_3$
eisis$_4$ =	8 661	287	— 8 661 =	*ceses*^{4}
geses^4 =	8 948	204	— 8 948 =	*aisis*$_4$
fis$_2$ =	9 152	287	— 9 152 =	*bes*^{2}
aseseses^6 =	9 439	252	— 9 439 =	*gisisisis*$_6$
fis$_1$ =	9 691	287	— 9 691 =	*bes*^{1}
aseseses^7 =	9 978	252	— 9 978 =	*gisisisis*$_7$
fis =	10 230	204	— 10 230 =	*bes*
eisisis$_6$ =	10 434	287	— 10 434 =	*ceseses*^{6}
ges^2 =	10 721	252	— 10 721 =	*ais*$_2$
eisisis$_5$ =	10 973	287	— 10 973 =	*ceseses*^{5}
ges^3 =	11 260	204	— 11 260 =	*ais*$_3$
fisis$_3$ =	11 464	287	— 11 464 =	*beses*^{3}
aseses^5 =	11 751	252	— 11 751 =	*gisisis*^{5}
fisis$_2$ =	12 003	204	— 12 003 =	*beses*^{2}
eisisisis$_8$ =	12 207	287	— 12 207 =	*ceseseses*^{8}
g =	12 494	287	— 12 494 =	*a*
beseseseses^8 =	12 781	252	— 12 781 =	*fisisisisis*$_8$
g^1 =	13 033	204	— 13 033 =	*a*$_1$
fisisis$_5$ =	13 237	287	— 13 237 =	*beseses*^{5}
ases^3 =	13 524	252	— 13 524 =	*gisis*$_3$
fisisis$_4$ =	13 776	287	— 13 776 =	*beseses*^{4}
ases^4 =	14 063	204	— 14 063 =	*gisis*$_4$
gis$_2$ =	14 267	287	— 14 267 =	*as*^{2}
beseseses^6 =	14 554	252	— 14 554 =	*fisisisis*$_6$
gis$_1$ =	14 806	204	— 14 806 =	*as*^{1}
fisisisis$_7$ =	15 010			

287

in Frage. Die Intervalle > 1030 mit einem Terzenfaktor $\geqq 4$ scheiden aus, da die entstehenden Systeme 1030 enthalten, ebenso alle Intervalle > 287 mit einem Terzenfaktor $\geqq 9$, alle > 252 mit einem Terzenfaktor $\geqq 8$, alle > 204 mit einem Terzenfaktor $\geqq 7$ (vgl. Tabelle 4). Es bleibt $169 = -3q + 21t$, das aber mit $48 \sim 0$ ein Feld liefert, in dem sicher die kleinen Intervalle 35 und 13 vorkommen, sowie $83 = 6q - 14t$, das aber mit $48 = 8q + 1t$ das näher verwandte, also definierende Intervall $35 = -2q - 15t$ liefert. Dieses System hat 118 Stufen und erscheint zunächst in der Form der Fig. 16.

Das 118 stufige System. Sein Schema ist, normalisiert:

		$\mathit{eisisisis}_8$	$\mathit{bisisisis}_8$	$\mathit{fisisisisis}_8$				
	$\mathit{fisisisis}_7$	$\mathit{cisisisis}_7$	$\mathit{gisisisis}_7$	$\mathit{disisisis}_7$	$\mathit{aisisisis}_7$			
	$\mathit{disisis}_6$	$\mathit{aisisis}_6$	$\mathit{eisisis}_6$	$\mathit{bisisis}_6$	$\mathit{fisisisis}_6$	$\mathit{cisisisis}_6$	$\mathit{gisisisis}_6$	
eisis_5	bisis_5	$\mathit{fisisis}_5$	$\mathit{cisisis}_5$	$\mathit{gisisis}_5$	$\mathit{disisis}_5$	$\mathit{aisisis}_5$	$\mathit{eisisis}_5$	
cisis_4	gisis_4	disis_4	aisis_4	eisis_4	bisis_4	$\mathit{fisisis}_4$	$\mathit{cisisis}_4$	
ais_3	eis_3	bis_3	fisis_3	cisis_3	gisis_3	disis_3	aisis_3	
fis_2	cis_2	gis_2	dis_2	ais_2	eis_2	bis_2	fisis_2	
d_1	a_1	e_1	b_1	fis_1	cis_1	gis_1	dis_1	
bes	*f*	*c*	*g*	*d*	*a*	*e*	*b*	*fis*
	des^1	as^1	es^1	bes^1	f^1	c^1	g^1	d^1
	beses^2	fes^2	ces^2	ges^2	des^2	as^2	es^2	bes^2
	geses^3	deses^3	ases^3	eses^3	beses^3	fes^3	ces^3	ges^3
	eseses^4	$\mathit{beseses}^4$	feses^4	ceses^4	geses^4	deses^4	ases^4	eses^4
	$\mathit{ceseses}^5$	$\mathit{geseses}^5$	$\mathit{deseses}^5$	aseses^5	eseses^5	$\mathit{beseses}^5$	feses^5	ceses^5
	$\mathit{aseseses}^6$	$\mathit{eseseses}^6$	$\mathit{beseseses}^6$	$\mathit{feseses}^6$	$\mathit{ceseses}^6$	$\mathit{geseses}^6$	$\mathit{deseses}^6$	
			$\mathit{geseseses}^7$	$\mathit{deseseses}^7$	$\mathit{aseseses}^7$	$\mathit{eseseses}^7$	$(\mathit{beseseses}^7)$	
				$\mathit{beseseseses}^8$	$\mathit{feseseses}^8$	$\mathit{ceseseses}^8$		

Die Gleichung dieses Systems ist

$$53 . 287 + 34 . 252 + 31 . 204 = 30\,103.$$

Da wir mit 35 und 13 ($= 48 - 35$) bereits bei den konstituierenden Intervallen $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ unseres Tonfeldes $11\,q \times 27\,t$ angelangt sind, so ist innerhalb dieses Bereiches die Bildung neuer Systeme hiermit abgeschlossen.

12. Zusammenfassung.

Tabelle 22 enthält eine Übersicht aller gefundenen Systeme.

Von diesen Systemen entspricht das erste den bekannten 5 stufigen Tonleitern, wie sie nach Helmholtz bei den Chinesen, Schottländern und Irländern vorkommen, das zweite unserer Dur-Tonleiter; aus ihr lassen sich auch die anderen 7 stufigen Tonleitern ableiten. Das dritte



Tabelle 22. Rationelle Systeme in dem Tonfeld $11q \times 27t$.

Nr.	Stufenzahl	Definierende Intervalle und rationelle Intervall-Zerlegung J_1 J_2	Konstituierende Intervalle und Gleichungen * x_1 x_2 x_3
1	5	2803 — 2264 = 539	2 . 7379 + 3 . 5115 = 30 103
2	7	2312 — 1773 = 539	3 . 5115 + 2 . 4576 + 2 . 2803 = 30 103
3	10	2264 — 1773 = 491	2 . 4576 + 5 . 2803 + 3 . 2312 = 30 103
4	12	1030 — 539 = 491	7 . 2803 + 3 . 2312 + 2 . 1773 = 30 103
5	19	743 — 539 = 204	12 . 1773 + 3 . 1569 + 4 . 1030 = 30 103
6	22	743 — 491 = 252	9 . 1773 + 3 . 1282 + 10 . 1030 = 30 103
7	31	539 — 287 = 252	3 . 1282 + 19 . 1030 + 9 . 743 = 30 103
8	34	491 — 287 = 204	19 . 1030 + 12 . 743 + 3 . 539 = 30 103
9	53	252 — 48 = 204	12 . 743 + 22 . 539 + 19 . 491 = 30 103
10	118	48 — 35 = 13	53 . 287 + 34 . 252 + 31 . 204 = 30 103

System zeigt die Unvollkommenheit, daß das Intervall 2264 vernachlässigt wird, während das nur ganz wenig größere Intervall 2312 erhalten wird, und ist wohl nicht als Tonleiter in Gebrauch gewesen.

Das vierte, 12 stufige System entsteht, wenn man die Differenz zwischen der Oktav und drei großen Terzen einerseits und das syntonische Komma, d. h. den Unterschied zwischen großem und kleinem Ganzton vernachlässigt, es hat als konstituierende Intervalle den sogenannten Leiteton (2803), die Ergänzung desselben zum großen Ganzton (2312 = 5115 — 2803) und die sogenannte Terzendifferenz (1773 = 9691 — 7918). In der Temperierung ist es das heute übliche System, indem man die drei konstituierenden Intervalle gleich groß, nämlich gleich dem zwölften Teil von 30 103 (= 2508,6) macht.

Man sieht, daß das nächstmögliche System das 19 stufige ist. Seine definierenden, d. h. verschwindenden Intervalle sind

539 (das syntonische Komma),
und 743 (Komma 539 + Kleisma 204),

seine konstituierenden Intervalle sind:

1773 (Terzendifferenz),
1569 (Terzendifferenz — Kleisma),
1030 (Terzendifferenz — Komma — Kleisma).

Eine Temperierung hätte derart zu erfolgen, daß man diese drei Intervalle gleich 30 103 : 19 = 1584 macht. Über diese Möglichkeit einer Erweiterung unseres heute üblichen 12 stufigen Systems zu einem 19 stufigen vgl. meine eingangs erwähnten Arbeiten sowie die angekündigte Veröffentlichung.

* Wir wählen die Gleichungen der gleichmäßigst geteilten Systeme.

Man sieht sofort, in welcher Weise in den höheren Systemen die konstituierenden Intervalle unseres 7stufigen Systems, das ja der natürlichen Dur- und Molltonleiter entspricht, unterteilt werden. Seine konstituierenden Intervalle sind

der große Ganzton 5115,
der kleine Ganzton 4576
und der große Halbton (Leiteton) 2803,

entsprechend der Gleichung

$$3 . 5115 + 2 . 4576 + 2 . 2803 = 30\,103.$$

Andererseits ist natürlich auch

$$5 . 5115 + 2 . 2264 = 30\,103,$$

d. h. die Oktav besteht auch aus fünf großen Ganztönen und zwei kleinen Halbtönen.

Aus den angegebenen Leitern sieht man leicht, daß die vier Intervalle des großen und kleinen Ganz- und Halbtones durch folgende Unterteilung in n_1, n_2, n_3 und n_4 kleinste Intervalle in den einzelnen Systemen wiedergegeben werden

	Großer Ganzton n_1	Kleiner Ganzton n_2	Großer Halbton n_3	Kleiner Halbton n_4
118	20	18	11	9
53	9	8	5	4
34	6	5	3	2
31	5	5	3	3
22	4	3	2	1
19	3	3	2	2
12	2	2	1	1

entsprechend den Gleichungen:

$$118 = 3 . 20 + 2 . 18 + 2 . 11 \quad \text{oder} \quad = 5 . 20 + 2 . 9,$$
$$53 = 3 . 9 + 2 . 8 + 2 . 5 \quad „ \quad = 5 . 9 + 2 . 4,$$
$$34 = 3 . 6 + 2 . 5 + 2 . 3 \quad „ \quad = 5 . 6 + 2 . 2,$$
$$22 = 3 . 4 + 2 . 3 + 2 . 2 \quad „ \quad = 5 . 4 + 2 . 1;$$

dagegen:

$$31 = 5 . 5 + 2 . 3,$$
$$19 = 5 . 3 + 2 . 2,$$
$$12 = 5 . 2 + 2 . 1.$$

Diese Charakterisierung der höheren Systeme bleibt natürlich auch bei der Temperierung erhalten.

Zur Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbanden in Alkali-Halogenid-Phosphoren*.

Von **H. Lorenz** in Göttingen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 7. November 1927.)

Die Arbeit bringt eine weitere Teiluntersuchung der Alkali-Halogenid-Phosphore, die sich aus dem Schmelzfluß in Form großer einheitlicher Kristalle herstellen lassen und daher die optischen Energiestufen durch direkte optische Absorptionsmessungen festzustellen erlauben. Die Untersuchung vermeidet also im Sinne von Gudden und Pohl den speziellen Indikator der Phosphoreszenzemission. Es wird nicht die Erregungsverteilung ermittelt, sondern die Absorptionsspektra bei verschiedenen Temperaturen mit lichtelektrischer Photometrie ausgemessen.

§ 1. Aufgabe. Die Dissertation von Hilsch** hat kürzlich für einige Alkali-Halogenid-Phosphore diejenigen ultravioletten Absorptionsbanden festgelegt, die beim Zusatz minimaler Spuren von Blei und Thallium auftreten. Hilsch hat auf diese Weise eine Reihe optischer Energiestufen, die sich durch eine für einen festen Körper bemerkenswerte Schärfe auszeichnen, gefunden.

Die vorliegende Arbeit sucht experimentell die Temperaturabhängigkeit dieser ultravioletten Absorptionsbanden zu ermitteln. Die Hauptfrage war, wie sich Frequenz, Höhe und Halbwertsbreite der Absorptionsbanden mit der Temperatur verändern. Über diesen Punkt ließ sich a priori gar nichts aussagen, und es soll hier in Hinsicht auf weitere, im hiesigen Institut im Gange befindliche Messungen davor gewarnt werden, die in dieser Arbeit mitgeteilten Ergebnisse in naheliegender Verallgemeinerung auf die Absorptionsbanden anderer „wirksamer Metalle" (z. B. Ag und Cu***) zu übertragen. Nebenher wurde noch einer zweiten Frage Beachtung geschenkt: In phosphoreszenzfähigen und lichtelektrisch leitenden Kristallen scheinen mechanische Gitterfehler im gleichen Sinne wie eine Temperatursteigerung zu wirken****. Diese Auffassung sollte an weiteren Beobachtungen geprüft werden, da Gudden und Pohl† ziemlich weitgehende Folgerungen an sie geknüpft haben. Gudden und Pohl haben versucht, mit dieser Auffassung die Wirkung langwelligen Lichtes auf „erregte" Kristalle zu deuten.

* Göttinger Dissertation.

** Rud. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927.

*** Diss. von A. Smakula, ebenda **45**, 1, 1927.

**** W. Flechsig, ebenda **36**, 605, 1926.

† B. Gudden und R. Pohl, ebenda **37**, 881, 1926.

§ 2. Die Versuchsanordnung wies in ihren optischen Teilen gegenüber den von Hilsch und Smakula benutzten keine bemerkenswerten Unterschiede auf, nur waren für den Kristall geeignete Heiz- und Kühlvorrichtungen vorgesehen. Die technischen Einzelheiten der Kühlvorrichtung sind in den Fig. 1 und 2 kurz erläutert.

Fig. 1 zeigt das Kühlgefäß. Es gleicht im wesentlichen dem bereits von Flechsig* beschriebenen, enthielt jedoch eine Verbesserung: Ein

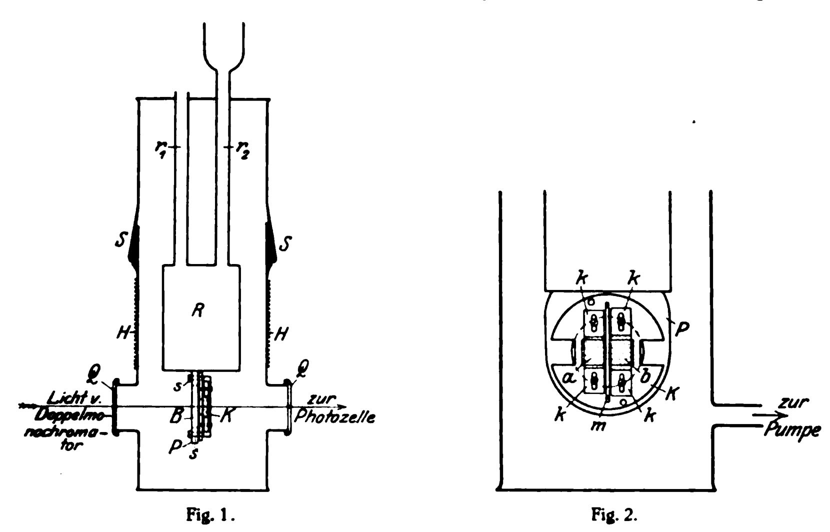


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. Kühlgefäß (Schnitt), verschiebbar auf eine Zeißschiene aufmontiert. R Kammer für flüssige Luft mit den Einfüllrohren r_1 und r_2; an ihren Boden ist senkrecht P, eine dicke Kupferplatte, mit der kreisförmigen Bohrung B angelötet; gegen diese Platte ist mit den Schrauben s K, der Kristallhalter (Seitenansicht), angepreßt. S Schliff mit Hahnfettdichtung. H elektrische Heizung (etwa 40° C), um einen Beschlag der Fenster Q infolge Abkühlung des Gefäßes zu vermeiden.

Fig. 2. Kristallhalter (Vorderansicht) mit dem unteren Teile des Kühlgefäßes in einem zu Fig. 1 senkrechten Schnitt. P dicke Kupferplatte (siehe Fig. 1). K Kristallhalter; auf ihm ist links von einem Mittelsteg m der Meßkristall a und rechts ein sehr reiner natürlicher NaCl-Kristall b mittels der verschiebbaren Klemmbacken k befestigt.

Schliff mit Fettdichtung ermöglichte es, das Kühlgefäß bequem zu zerlegen und die Kristalle leichter senkrecht zur Strahlenrichtung einzujustieren. Der wesentliche Teil des Apparates ist die Kammer R für flüssige Luft**, an deren Boden der Kristallhalter K mit guter thermischer Verbindung angesetzt ist. Der Boden des Kühlgefäßes trägt eine senkrecht angelötete dicke Kupferplatte P mit kreisförmiger Bohrung B. Der

* W. Flechsig, l. c.

** Bei dieser Gelegenheit werde den Vereinigten Sauerstoffwerken G. m. b. H., besonders den Zweigstellen in Hannover-Herrenhausen und Braunschweig, für ihre stets prompte, oft gratis erfolgte Lieferung von flüssiger Luft bestens gedankt.

Kristallhalter ist mit Schrauben *s* gegen diese Kupferplatte angepreßt. Der Kristallhalter selbst ist mit seinen Klemmbacken *k* in Fig. 2 skizziert.

Für die Versuche bei hoher Temperatur diente ein elektrischer Ofen, in dessen Mitte der Kristallhalter mittels einer Bajonettvorrichtung festgeklemmt werden konnte. Der Ofen bestand aus einem 4,6 cm weiten, nur 9 cm langen Eisenrohr mit Chromnickeldrahtbewicklung und guter äußerer Wärmeisolation. Zum Endverschluß dienten amorphe Quarzplatten, die, wie bei Objektiven üblich, mit ringförmigen Stahlfedern in ihren Fassungen gehalten wurden. Die Temperatur des Kristallhalters im Ofen wurde mittels eines Kupferkonstantanelements gemessen.

§ 3. Messungen an einem KCl-Phosphor mit Tl-Zusatz. Unter den von Hilsch ausgemessenen Absorptions- oder Erregungsbanden ist die von Tl-Ionen hervorgerufene im KCl-Gitter bei 251 mμ die schärfste. Sie besitzt bei Zimmertemperatur eine Halbwertsbreite von nur etwa 7 mμ. Außerdem sprach die leichte Herstellbarkeit großer Einkristalle aus diesen Phosphoren und ihre vorzügliche Spaltbarkeit für sehr geringe mechanische Störungen des Gitters durch Gitterfehler. Infolgedessen erschien die langwellige Absorptionsbande 251 mμ zum Nachweis des Temperatureinflusses besonders geeignet.

Die Experimente gaben dieser Vermutung in vollem Umfange recht. Wir sehen in Fig. 3 das Beispiel einer vollständigen Meßreihe: Die mittlere Kurve bei Zimmertemperatur stimmt mit den Messungen von Hilsch recht gut überein. Eine Erhöhung der Temperatur auf 570° C verflacht die Bande erheblich; sie sinkt im Maximum auf etwa 30 % ihrer ursprünglichen Absorptionskonstanten herunter. Die Halbwertsbreite steigt auf etwa 18 mμ. Eine genauere Bestimmung dieses Wertes scheitert daran, daß sich bei 570° C unterhalb 240 mμ bereits der Einfluß der zweiten Absorptionsbande bemerkbar macht, die Hilsch bei Zimmertemperatur bei 196 mμ nachgewiesen hat. Nicht minder deutlich als die Verflachung der Kurve ist die Verlagerung ihres Maximums in Richtung längerer Wellen. Das Maximum ist bei 570° C um 2 mμ bis etwa 253 mμ verschoben.

Diesem starken Einfluß einer Erhitzung des Kristalls entsprechen die Ergebnisse bei Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft: Die Erregungsbande des Phosphors wird sehr viel spitzer und deutlich in Richtung kürzerer Wellen verschoben. Und zwar wird der Absorptionsstreifen so schmal, daß man sich auf die qualitative Aussage beschränken muß, die Absorptionskonstanten bei den Wellenlängen 238 und 254 mμ sind bei — 193° C gleich Null. Die Absorptionskonstante

bei 248 mμ hingegen beträgt, wie nach Kontrollversuchen sichergestellt ist, etwa 3,65 mm^{-1}. Aus diesen drei Punkten kann man natürlich Gestalt und Lage der Bande nicht genauer festlegen. Man muß es vielmehr als einen glücklichen Zufall betrachten, daß man eine derartig scharfe Absorptionsbande überhaupt mit den angewandten Beobachtungsverfahren feststellen konnte. Zur Untersuchung derartig schmaler Banden müßte man eigentlich ein lichtelektrisches Spektralphotometer mit einem kontinuierlichen Spektrum benutzen. Leider war aus äußeren Gründen keine geeignete Versuchsanordnung verfügbar. Es mußte daher ein anderer Ausweg gefunden werden, nämlich die Untersuchung einer Absorptionsbande, die bereits bei Zimmertemperatur eine hinreichend große Halbwertsbreite besitzt und in bezug auf die verfügbaren Beobachtungswellen günstig gelegen ist. Unter diesem Gesichtspunkt kam z. B. die vom Tl-Ion in KBr hervorgerufene Bande bei 261 mμ in Frage; über sie wird im nächsten Paragraphen berichtet.

§ 4. Messungen an KBr mit Tl-Zusatz. Der Kristall entstammte dem gleichen Block Nr. 61, von dem auch Hilsch ein Stück untersucht hat, die Dicke der Platte betrug 1,25 mm. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 zusammengestellt. Die Halbwertsbreite bei Zimmertemperatur ergibt sich zu etwa 12 mμ und in guter Übereinstimmung mit dem Befunde von Hilsch; bei Erhitzung auf 450° C verschiebt sich das Maximum um 4 mμ nach 265 mμ. Dabei sinkt, der schon bei Zimmertemperatur höheren Halbwertsbreite entsprechend, die Absorptionskonstante im Maximum nur auf 75 % ihres ursprünglichen Wertes. Bei der Abkühlung auf — 193° C tritt qualitativ das gleiche ein, wie in § 3 an dem KCl-Phosphor mit Thalliumzusatz beobachtet wurde. Doch kann man in diesem Falle auch Zahlenangaben machen, da das Maximum besser festgelegt ist. Es verschiebt sich um 4 mμ bis 257 mμ; die Halbwertsbreite fällt von 12 auf 6 mμ.

§ 5. Im KCl-Phosphor mit Bleizusatz (Fig. 5) liegen die Verhältnisse sehr ähnlich. Die untersuchte Kristallplatte war 1,4 mm dick und entstammte der Schmelze Nr. 54. Die Verschiebung des Maximums bei Abkühlung und Erhitzung beträgt wieder 3 bzw. 4 mμ, die Halbwertsbreiten sind bei den drei Temperaturen praktisch die gleichen wie bei dem in § 4 diskutierten Beispiel. Die Beobachtungspunkte reichen auch bei der Temperatur der flüssigen Luft aus, um die Lage des Maximums mit leidlicher Sicherheit festzulegen.

§ 6. Die Temperaturabhängigkeit einer Absorptionsbande in einem Mischkristall. Hilsch hatte in Fig. 6c seiner Dissertation

gezeigt, daß ein Phosphor, der zu gleichen Teilen aus KCl und KBr besteht und Blei als wirksames Metall enthält, bei 292 mμ eine Absorptionsbande von etwa 18 mμ Halbwertsbreite besitzt. Die von Hilsch gemessene Absorptionskurve ließ sich nicht etwa als eine additive Überlagerung der Absorptionsstellen deuten, die Blei in Kaliumbromid und Kaliumchlorid allein erzeugt. Dieser Befund war wichtig, er zeigt, daß

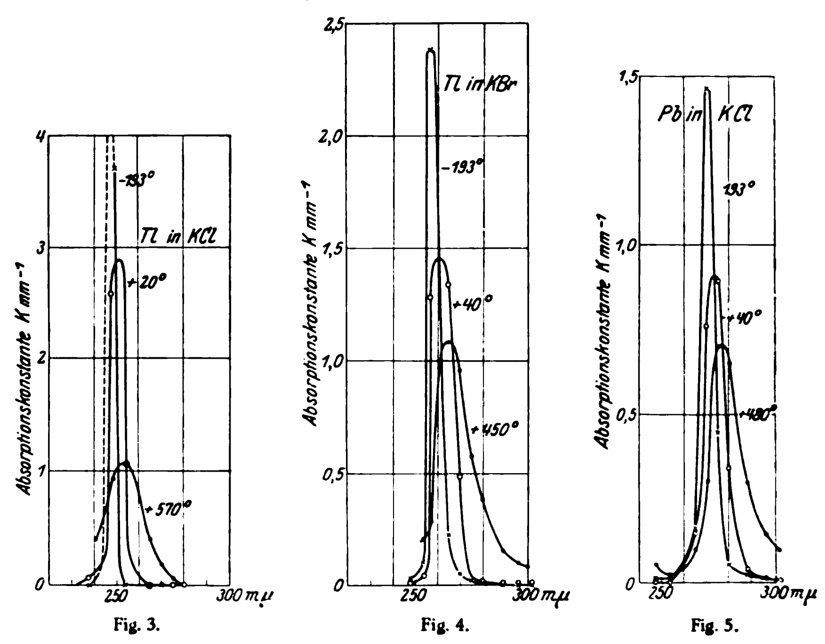


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 3. Kristall 42. Konz. 0,04 %. $d = 0{,}83$ mm. Messung 9, 10. Halbwertsbreiten: 4—5, 7, 18 mμ. Maxima: 247, 251, 253 mμ.

Fig. 4. Kristall 61. Konz. 0,03 %. $d = 1{,}25$ mm. Messung 11, 14. Halbwertsbreiten: 6, 12, 17 mμ. Maxima: 257, 261, 265 mμ.

Fig. 5. Kristall 54. Konz. 0,03 %. $d = 1{,}4$ mm. Messung 4, 5, 7. Halbwertsbreiten: 7, 11, 16 mμ. Maxima: 270, 273, 277 mμ.

der aus dem Schmelzfluß hergestellte KCl-KBr-Mischkristall nicht aus einem räumlichen Mosaik seiner Komponenten bestehen konnte. Die Brom- und Chloranionen mußten vielmehr mit großer Gleichförmigkeit im ganzen Gitter verteilt sein, entweder im Sinne der „normalen“ Verteilung Tammanns* oder der statistischen Verteilung, wie sie Vegard aus Röntgendiagrammen gefolgert hat.

Die starke Reduktion der Halbwertsbreite durch Abkühlung auf — 193° C gab die Möglichkeit, den Befund von Hilsch einer verschärften

* G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig, Verlag Barth, 1903.

Nachprüfung zu unterziehen. Ich habe infolgedessen einen äquimolekularen Mischkristall aus KBr und KCl, dessen Schmelzfluß 0,03 % Pb zugesetzt waren, bei Zimmertemperatur und bei — 193° C verglichen; die Fig. 6 gibt die Ergebnisse. Man findet die Halbwertsbreite durch die Abkühlung von 18 auf 15 mμ vermindert. Hingegen zeigt sich auch bei der tiefen Temperatur keinerlei Anzeichen für eine Aufspaltung der Absorptionskurve in zwei Einzelmaxima, obwohl der Verlauf der Kurve durch eine genügende Anzahl von Meßpunkten festgelegt ist. Es kann daher nunmehr als endgültig erwiesen gelten, daß sich bei einem aus dem Schmelzfluß hergestellten Mischkristallphosphor einheitliche Absorptionsbanden finden, die zwischen denen der Komponenten gelegen sind. Dies Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß bei der Herstellung der Alkali-Halogenid-Phosphore aus dem Schmelzfluß die innere Diffusion des sich langsam abkühlenden Phosphorkristalles groß genug ist, um eine gleichförmige Ionenverteilung zu gewährleisten.

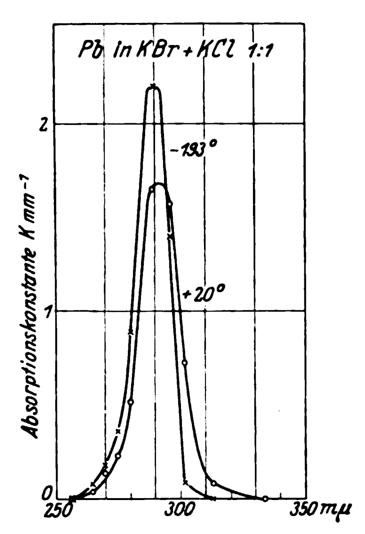


Fig. 6. Kristall 1029.
Konz. 0,03 %. $d = 1$ mm. Messung 8.
Halbwertsbreiten 15. 18 mμ.
Maxima: 289. 292 mμ.

§ 7. **Die Temperaturabhängigkeit der kurzwelligen Absorptionsbanden Pb- und Tl-haltiger Phosphore.** In den § 3 bis 6 ist für vier verschiedene Absorptionsbanden der gleiche Temperatureinfluß gefunden worden, und es mag überflüssig erscheinen, die in allen vier Fällen übereinstimmenden Ergebnisse noch an weiteren Beispielen nachzuprüfen. Doch ist dem entgegenzuhalten, daß die erwähnten vier Beispiele jeweils die langwellige der ultravioletten Banden betrafen. Nun weiß man aber aus den Messungen von Hilsch, daß die kurzwelligen Banden durchaus nicht in allem das gleiche Verhalten wie die langwelligen zeigen. Verschieben sich beispielsweise bei den Phosphoren mit Bleizusatz die langwelligen Absorptionsstreifen in den Chloriden nach kürzeren Wellen, wenn man ein Kation des Grundmaterials von höherer Atomnummer nimmt, so gilt für den kurzwelligen Absorptionsstreifen des Bleies genau das Umgekehrte. Man kann daher bei diesem individuellen Verhalten der Banden nicht mit Sicherheit annehmen, daß

die kurzwelligen Absorptionsstreifen z. B. durch Abkühlung in gleichem Betrage verschmälert und in Richtung kürzerer Wellen verschoben werden, wie das oben übereinstimmend für die langwelligen Streifen festgestellt wurde. Aus diesem Grunde habe ich noch drei kurzwellige Absorptionsbanden untersucht, und zwar eine, die von Tl-, und zwei, die von Pb-Zusatz herrühren. Die Messungen sind in den Fig. 7 bis 9 zusammengestellt.

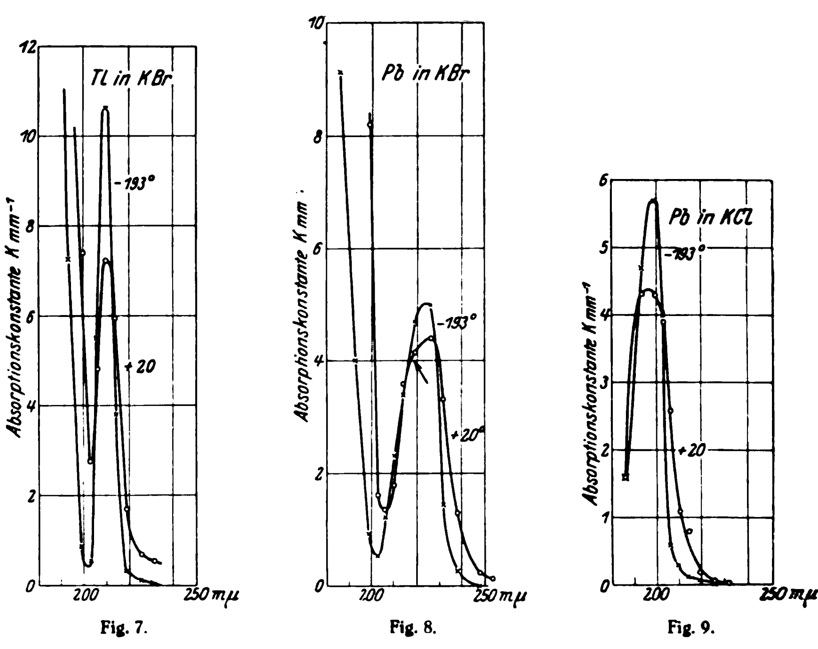


Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Fig. 7. Kristall 61. Konz. 0,03 %. $d = 0{,}45$ mm. Messung 23. Halbwertsbreiten: etwa 7, 11 mμ. Maxima: 208—209, 210 mμ.

Fig. 8. Kristall 1121. Konz. 0,015 %. $d = 0{,}3$ mm. Messung: 27. Halbwertsbreiten: 20, 23 mμ. Maxima: 223—226, 224—227 mμ.

Fig. 9. Kristall 54. Konz. 0,03 %. $d = 0{,}4$ mm. Messung 19. Halbwertsbreiten: 14, 20 mμ. Maxima: 198, 196 mμ.

Die Verminderung der Halbwertsbreite bei — 193° C bleibt in allen drei Kristallen erhalten, ein Befund, der wohl in allen Fällen zu erwarten ist. Anders steht es mit dem Einfluß der Abkühlung auf die Lage des Absorptionsmaximums.

Im KBr mit Tl-Zusatz (Fig. 7) wird auch die kurzwellige Bande eindeutig um einige mμ nach kürzeren Wellen verschoben*. — Beim KBr

* Außerdem weicht die Eigenabsorption des Grundmaterials, des KBr, um etwa 5 mμ zurück, so daß sich das vom Tl-Zusatz hervorgerufene Maximum von einem fast absorptionsfreien Grunde abhebt. Diese Folge der Abkühlung wird sich in Zukunft häufig nützlich verwenden lassen.

mit Pb-Zusatz in Fig. 8 scheint das gleiche der Fall zu sein. Doch ist ein Bedenken zu erwähnen.

Die Bande in Fig. 8 scheint nicht ganz einheitlich zu sein. Man sieht zwischen 210 und 220 mμ eine Ausbuchtung der Kurve (siehe den Pfeil in Fig. 8), die für eine eng benachbarte schwache Absorptionsbande spricht. Die gleiche Ausbuchtung zeigte auch ein Phosphor mit 0,008 % Pb-Zusatz, den M. A. Bredig* in seiner Arbeit über anomale Dispersion in Alkali-Halogenid-Phosphoren benutzte. Sie fehlt jedoch in der von Hilsch veröffentlichten Reihe (Schmelze Nr. 62). Dieser Punkt soll in anderem Zusammenhang aufgeklärt werden.

Beim KCl mit Pb-Zusatz ist beim Abkühlen keine Wanderung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellen mehr erkennbar. Das Maximum ist eher um 1 bis 2 mμ nach längeren Wellen verschoben. Diese Richtung der Verschiebung bei der Abkühlung eines festen Körpers ist mindestens in einem anderen Falle beobachtet worden, nämlich für die Absorptionsbanden des Erbiums im Xenotim**.

Diese Messungen an den kurzwelligen Banden zeigen, daß die Banden doch individuelle Unterschiede in ihrem Verhalten bei Temperaturänderungen aufweisen, die eine Verallgemeinerung der in den § 3 bis 5 beschriebenen Ergebnisse verbieten.

§ 8. Vergleich mit Sulfidphosphoren. Ein Vergleich des hier an einigen Alkali-Halogenid-Phosphoren beobachteten Temperatureinflusses mit analogen Beobachtungen an den bekannten Sulfidphosphoren ist nur in ganz beschränktem Umfange möglich. Denn man hat an den Sulfidphosphoren nur die Erregungsverteilungen bei verschiedenen Temperaturen, nicht aber die Absorptionbanden selbst ausgemessen. Man hat also die Emission, und zwar im Nachleuchten, als Indikator benutzt. Der Grund ist der häufig genannte, nämlich die mikrokristalline oder Pulverform der Sulfidphosphore. Die Lichtemission ist aber, wie Gudden und Pohl*** wiederholt betont haben, als Indikator für die Absorption nur von beschränktem Wert. Das Nachleuchten kann verschwinden, ohne daß die primären elektrischen Prozesse bei der Lichtabsorption verschwinden. Rein äußerlich findet diese Tatsache darin ihren Ausdruck, daß es eine allen Emissionsbanden gemeinsame Eigenschaft ist, oberhalb einer gewissen, für jede Bande verschiedenen Temperatur nicht mehr nachzuleuchten („oberer Momentanzustand“).

---

* M. A. Bredig, ZS. f. Phys. **46**, 73, 1927.

** J. Becquerel, Phys. ZS. 8, 929, 1907.

*** B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **21**, 1, 1924; **35**, 243, 1925.

Mit der Emissionsbande als Indikator für den Absorptionsvorgang findet man bei den Sulfidphosphoren bei Zimmertemperatur Breiten der Absorptionsbanden von etwa 50 mμ*. Die Banden verbreitern sich bei der Erhitzung und verschmälern sich bei der Abkühlung. Das Erregungsmaximum verschiebt sich bei einer Abkühlung nach kürzeren Wellenlängen. Für drei Phosphore (SrPb αd_1, CaBi αd_1, BaBi αd_1) macht Lenard** sogar quantitative Angaben. Bei ihnen verschiebt sich das Maximum um 5 mμ bei einer Abkühlung auf — 100° C.

Qualitativ stimmt also die Temperaturabhängigkeit der Erregungsverteilungen der Sulfidphosphore mit den quantitativen optischen Absorptionsmessungen an den hier untersuchten Alkali-Halogenid-Phosphoren überein. Bei den Sulfidphosphoren soll diese Verschiebung ganz auf der Änderung der Dielektrizitätskonstanten bei der Abkühlung beruhen***. Bei den Halogenidphosphoren dürfte diese Deutung kaum zutreffen.

§ 9. Temperatureinfluß und Gitterfehler. Als Nebenfrage wurde in § 1 genannt, ob auch bei den in dieser Arbeit untersuchten phosphoreszenzfähigen Kristallen mechanische Gitterfehler im gleichen Sinne wie eine Temperaturerhöhung wirken. Der Befund zeigt, daß die Absorptionsbanden, die bei Zimmertemperatur am schärfsten sind, am meisten auf eine Temperaturänderung reagieren. Das zeigt z. B. ein Vergleich der Fig. 3 und 6. Für eine tabellarische Zusammenstellung reichen die Zahlen nicht aus. Die Schmalheit der Absorptionsbanden bei Zimmertemperatur geht dem Augenschein nach mit der Vollkommenheit des Kristalls parallel. Die schmalsten Banden finden sich in den Kristallen, die sich am leichtesten als große Einkristalle gewinnen lassen. Leider gibt es bis jetzt noch kein quantitatives Maß für die Vollkommenheit eines Kristallgitters, doch entsprechen die genannten Befunde qualitativ dem, was nach den Untersuchungen von Flechsig zu erwarten war.

§ 10. Zusammenfassung. 1. Es werden folgende Phosphore untersucht: KCl + Tl, KBr + Tl, KCl + Pb.

2. Sinkende Temperatur ergibt in allen Fällen das erwartete Ergebnis einer Verminderung der Halbwertsbreite.

3. Für KCl + Tl, KBr + Tl, KCl + Pb verschiebt sich die langwellige Absorptionsbande bei Abkühlung auf — 193° C um etwa 3 bis 4 mμ.

---

* R. Tomaschek, Handb. d. Phys. Optik, Bd. II, S. 273. Leipzig, Barth, 1927.

** P. Lenard, Ann. d. Phys. (4) **31**, 641, 1910.

*** F. Schmidt, ebenda (4) **44**, 329, 1914.

4. Bei den kurzwelligen Absorptionsbanden des KBr + Tl und des KBr + Pb sind die Verschiebungen kleiner (etwa 1 bis 2 mμ). Die kurzwellige Bande des KCl + Pb-Phosphors verschiebt sich bei einer Abkühlung um etwa 2 mμ nach längeren Wellen. Doch ist in diesen Fällen die Einheitlichkeit der Absorptionsbanden nicht sichergestellt.

5. In dem äquimolekularen Mischphosphor KCl + KBr + Pb wird die langwellige Absorptionsbande auch bei — 193° C nicht in zwei Teilbanden aufgelöst. Das spricht für eine weitgehende Gleichverteilung der beiden verschiedenen Anionen.

Herrn Professor Pohl, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und ihr Wachsen bei steter Anteilnahme sehr gefördert hat, danke ich aufs herzlichste. Herr Dr. Flechsig und Herr Dr. Hilsch haben mir durch manchen praktischen Rat wertvolle Hilfe geleistet.

Göttingen, I. Physik. Institut der Universität, November 1927.

Zur Theorie der spontanen Teilung von mikroskopischen Tropfen.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

Mit 1 Abbildung im Text. (Eingegangen am 28. Oktober 1927.)

Es werden die Gleichgewichtsbedingungen zweier Phasen, von welchen die eine in Gestalt von kleinen Tropfen in der anderen verteilt ist, untersucht. Es wird weiter die Frage behandelt, welche Faktoren die Tropfen derart instabil machen können, daß bei einer durch äußere Einwirkung hervorgerufenen kleinen Deformation des ursprünglich kugelförmigen Tropfens dieser sich weiter selbständig in zwei teilt. — Der Einfluß von kapillaraktiven Stoffen, elektrischer Ladung und endlicher Diffusionsgeschwindigkeit wird von diesem Standpunkte aus einzeln untersucht. — Zusammenfassung am Schlusse.

Obwohl der Prozeß des Zusammenfließens von Tropfen, welchen wir immer wieder unter verschiedenen Umständen leicht im täglichen Leben zu beobachten gewohnt sind, viel öfter vorkommt als der entgegengesetzte Prozeß der selbständigen Teilung von Tropfen, ist auch letzterer bei manchen physikalischen Erscheinungen nicht ohne Bedeutung. Ganz allgemein müssen wir diesen Prozeß bei der spontanen Emulsifikation als vorhanden annehmen, obwohl, wegen des sozusagen statistischen Charakters der ganzen Erscheinung, der elementare Teilungsprozeß hier nicht so auffällig erscheint.

Demgegenüber beobachtet man diesen Elementarprozeß leicht an Myelinformen und flüssigen Kristallen*, wo aber die große Zahl und Kompliziertheit aller in Betracht kommenden Faktoren für die Untersuchung der allgemeinen Züge der Erscheinung etwas ungünstig sein mag. Es braucht kaum hervorgehoben zu sein, daß vielleicht das größte Interesse für diese Erscheinungen außerhalb des Gebietes der reinen Physik liegt, dort nämlich, wo es sich um die Anwendungen der physikalischen Forschung auf die Probleme der Biologie handelt. Ist doch der wichtigste biologische Prozeß, der der Zellteilung, rein physikalisch betrachtet, nichts anderes als eine spontane Dispersion eines höchst kompliziert gebauten Tropfens, oder besser, Tropfensystems. Dieser Zusammenhang ist besonders schon von O. Lehmann betont worden, wenn auch im einzelnen die Ansichten Lehmanns bezüglich der Rolle

* G. Quincke, Ann. d. Phys. (4) **15**, 5, 1904. — O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Kristalle, Leipzig 1911; Derselbe, Ergebnisse der Physiologie **16**, 255, 1917.



der anisotropen Flüssigkeiten bei den Lebenserscheinungen von seiten der Biologen als nicht stichhaltig erkannt werden*.

Wie dem auch sein mag, so scheint vielleicht eben die Sonderstellung der Erscheinung deren theoretische Untersuchung zu rechtfertigen. Daß man dabei zuerst sich auf verhältnismäßig einfache, in mancher Hinsicht sehr idealisierte Fälle beschränken muß, leuchtet wohl ein**.

In der vorliegenden Arbeit, welche als erste einer Reihe von weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiete gedacht ist, sollen nun einige ganz allgemeine Betrachtungen über die bei spontaner Teilung möglichen Faktoren gemacht werden und zugleich am Ende einige grundlegende Gesichtspunkte für eine weitere strengere mathematische Behandlung der einzelnen Fälle geschaffen werden.

Beschränken wir uns auf kugelförmige Tropfen (was wir zuerst tun, später jedoch werden wir diese Einschränkung fallen lassen), so kann eine spontane Teilung nur durch eine mechanische Instabilität der kugelförmigen Gestalt des Tropfens hervorgerufen werden. Ist nämlich der Tropfen stabil, so wirken die bei beliebiger Deformation ins Spiel tretenden Kapillarkräfte im Sinne der Wiederherstellung der kugelförmigen Gestalt. Bei einer Labilität dagegen kann eine zufällige Deformation zur Einschnürung führen, welche in einer Zweiteilung endigt. Dies ist etwa so zu denken, daß die lokale Verminderung der Krümmung in irgendwelcher Weise die Oberflächenspannung derart steigert, daß trotz kleinerer Krümmung der Kapillardruck an diesem Orte doch wächst, was eine Einschnürung hervorruft.

Wir formulieren nun unser Problem in folgender Weise: Welche physikalische Faktoren und unter welchen Umständen können sie die oben-

* Vgl. L. Rumbler, Methodik der Nachahmung von Lebensvorgängen durch physikalische Konstellationen. Abderhaldens Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 3, S. 266; siehe auch J. Speck, Arch. f. Entwicklungsmech. d. Organism. **46**, 542, 1920.

** Wir heben diesen Umstand besonders hervor, um etwaige Mißverständnisse zu vermeiden. Von einer Anwendung der hier gewonnenen Resultate auf das Problem der Zellteilung kann keine Rede sein. Wir sind jedoch der Überzeugung, daß, wenn nur überhaupt im Prinzip eine Anwendbarkeit der Physik auf biologische Probleme zugegeben und damit eine gewisse Kompetenz des Physikers darin anerkannt wird, die Erforschung dieses Gebietes so vorzunehmen ist, daß man zuerst mit relativ ganz einfachen, stark idealisierten Fällen beginnt und dann allmählich die komplizierteren Möglichkeiten untersucht. Nur wenn man sich so klar gemacht hat, welche Erscheinungen überhaupt hier denkbar sind und welche Ursachen sie hervorzurufen vermögen, wird das Experiment entscheiden können, welche von diesen möglichen Ursachen auch tatsächlich in der lebendigen Natur ins Spiel kommen.



erwähnte Labilität (oder allgemeiner, nicht volle Stabilität) des Tropfens hervorrufen?

Die Frage, ob es noch andere Möglichkeiten einer Zweiteilung gibt. etwa durch Vergrößerung der Wachstumsgeschwindigkeit an Stellen erhöhter Krümmung, was zur Abschnürung von Teiltropfen führen könnte. bleibe hier dahingestellt.

§ 1. Allgemeine Anwendung der Phasenregel. Beide Phasen homogen. Vom Standpunkte der Phasenregel aus ist der Fall. daß eine der Phasen in Gestalt der Tröpfchen von kleinem Radius vorliegt, schon von J. W. Gibbs behandelt worden*, wobei festgestellt worden ist, daß es einen Gleichgewichtsradius für den Tropfen gibt, daß jedoch allgemein das Gleichgewicht dabei labil ist.

Wir behandeln hier die Frage in mancher Hinsicht etwas allgemeiner: in einer Hinsicht werden wir jedoch eine Einschränkung einführen, an welcher wir hier stets festhalten werden. Wir betrachten nämlich nur solche Fälle, bei welchen die Gesamtmasse der tropfenförmigen Phase verschwindend klein ist gegenüber der Masse der umgebenden Phase, so daß bei irgendwelcher Veränderung der ersteren sowohl die Konzentrationen wie auch die Gesamtmassen der Komponenten der zweiten als unveränderlich angesehen werden können. Wir sehen auch hier von dem Einfluß der Schwere auf die Tropfen ab.

Fassen wir nun das aus einem Tropfen vom Radius r und der umgebenden Phase bestehende System ins Auge, so sehen wir, daß die gesamte freie Energie des Systems in drei Anteile zerlegt werden kann:

$$F = F_1 + F_2 + F_{12}. \tag{1}$$

Dabei bezieht sich F_1 auf die Volumenenergie des Tropfens, F_2 auf diejenige der umgebenden Phase, während F_{12} die freie Energie der Oberfläche darstellt.

Es seien im System i Komponenten vorhanden, deren Gesamtmasse wir für die tropfenförmige Phase mit $n'_1, n'_2 \ldots n'_i$ bezeichnen, während wir für die umgebende Phase einfach $n_1, n_2 \ldots n_i$ schreiben werden.

Wegen des Kapillardruckes ist der Druck p', unter welchem die tropfenförmige Phase steht, von dem Druck p der äußeren Phase verschieden, und zwar gilt

$$p' = p + \frac{2\gamma}{r}, \tag{2}$$

wo γ die Oberflächenenergie bedeutet.

* J. W. Gibbs, Scientific papers 1, 252 (Longman, Green Co., 1906).



Der Anteil F_1 der freien Energie ist nun eine Funktion von den i Größen $n'_1, n'_2 \ldots n'_i$, von p' und von der Temperatur T. Dabei muß, wie bekannt, F_1 eine homogene Funktion ersten Grades der Größen n'_i sein*.

Ähnliches gilt für F_2, welches eine Funktion von den n_i, p und T ist.

Was F_{12} anbetrifft, so ist diese Energie gleich

$$F_{12} = 4 \pi \gamma r^2, \tag{3}$$

γ selbst aber ist eine Funktion der Temperatur, der relativen Konzentrationen

$$c'_k = \frac{n'_k}{n'_1 + n'_2 + \ldots n'_i}, \text{ und } c_k = \frac{n_k}{n_1 + n_2 + \ldots n_i} \tag{4}$$

und der entsprechenden Drucke p' und p. Da wir, wie gesagt, die Konzentrationen c_i der äußeren Phase als gegeben und konstant voraussetzen, so können wir schreiben

$$\gamma = \gamma\,(c'_1, c'_2 \ldots c'_i, c_1, c_2 \ldots c_i, p'\, p, T). \tag{5}$$

Gleichung (5) in (2) eingesetzt, ergibt:

$$p' = p + \frac{2\gamma\,(c'_1, c'_2 \ldots c'_i, c_1, c_2, \ldots c_i, p', p, T)}{r}. \tag{6}$$

Diese Gleichung, nach p' aufgelöst, liefert

$$p' = f_1\,(c'_1, c'_2 \ldots c'_i, c_1, c_2 \ldots c_i, p, T, r). \tag{7}$$

Andererseits ist aber das Volumen des Tropfens und daher auch der Radius durch den Druck p' und die Gesamtmassen der Komponenten $n'_1, n'_2 \ldots n'_i$ aus der Zustandsgleichung für diese Phase bestimmt. Es gilt also

$$r = f_2\,(n'_1, n'_2 \ldots n'_i, p', T). \tag{8}$$

Andererseits haben wir aber, wie gesagt (vgl. Gleichung 1),

$$\begin{aligned} F = F_1\,(n'_1, n'_2 \ldots n'_i, p', T) + F_2\,(n_1, n_2 \ldots n_i, p, T) \\ + 4 \pi r^2 \gamma\,(c'_1, c'_2 \ldots c'_i, c_1, c_2 \ldots c_i, p', p, T). \end{aligned} \tag{9}$$

Mittels der Gleichungen (4), (7) und (8) lassen sich nun p' und r als Funktionen von $n'_1, n'_2 \ldots n'_i$, p und T ausdrücken. Setzt man diese dann in (9) ein, so erhält man F nur durch $n'_1, n'_2, \ldots n'_i, n_1, n_2, \ldots n_i, p$, und T ausgedrückt.

$$\begin{aligned} F = F^*_1\,(n'_1, n'_2 \ldots n'_i, n_1, n_2 \ldots n_i, p, T) + F^*_2\,(n_1, n_2 \ldots n_i, p, T) \\ + F^*_{12}\,(n'_1, n'_2 \ldots n'_i, n_1, n_2 \ldots n_i, p, T). \end{aligned} \tag{10}$$

Hier ist von Wichtigkeit, daß F jetzt keinesfalls eine homogene Funktion ersten Grades zu sein braucht. Verdoppelt man nun etwa die Gesamt-

* M. Planck, Thermodynamik, 5. Auflage, S. 182.

massen beider Phasen, unter Konstanzhaltung aller Konzentrationen, so verdoppelt sich zwar F_2, nicht aber F_1, weil durch die entsprechende Vergrößerung des Radius der Druck p' jetzt kleiner geworden ist. Auch der Anteil der Oberflächenenergie wird sich nicht verdoppeln, sondern viel langsamer zunehmen, weil die Oberfläche ungefähr wie die $\frac{2}{3}$ Potenz der Gesamtmasse des Tropfens wächst, γ aber, abgesehen von einer kleinen durch Erniedrigung von p' hervorgerufenen Veränderung, konstant bleibt.

Das Gleichgewicht wird, wie üblich, durch die Forderung

$$\delta F = \sum_1^i \frac{\partial F}{\partial n_k'} \delta n_k' + \sum_1^i \frac{\partial F}{\partial n_k} \delta n_k = 0 \tag{11}$$

gefunden, welche, unter Berücksichtigung von

$$\delta n_k' = -\delta n_k, \tag{12}$$

die i Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial n_1'} &= \frac{\partial F}{\partial n_1}, \\ \frac{\partial F}{\partial n_2'} &= \frac{\partial F}{\partial n_2}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \frac{\partial F}{\partial n_i'} &= \frac{\partial F}{\partial n_i} \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

liefert.

Aus diesen i Gleichungen lassen sich die i inneren Massen $n_1', n_2' \ldots n_i'$ durch die gegebenen äußeren $n_1, n_2 \ldots n_i$ und durch p und T ausdrücken. Daß das System trotz beliebiger i divariant ist, rührt daher, daß wir die n_k als konstant festgelegt haben.

Mittels (7) und (8) läßt sich jetzt auch r durch die n_k, p und T ausdrücken. Im Gleichgewicht hat der Tropfen also eine ganz bestimmte Zusammensetzung und einen bestimmten Radius.

Das durch (13) definierte Gleichgewicht braucht allgemein gar nicht stabil zu sein. Die aus (13) gefundenen n_k' können auch einem Maximum oder einem Sattelpunkt der freien Energie F entsprechen. Darauf aber kommt es uns jetzt nicht an. Was uns im Zusammenhang mit unserem Problem der spontanen Teilung interessiert, ist die Abhängigkeit der freien Energie des Systems von der Gesamtmasse des Tropfens bei konstanten Konzentrationen c_k'. Die Notwendigkeit dieser Kenntnis wird durch folgende Betrachtungen klargelegt.

Ist im allgemeinen der Tropfen nicht im Gleichgewicht mit der umgrenzenden Phase, so werden sich sowohl die Massen n_k', wie auch die Konzentrationen c_k' verändern, und die Art und Geschwindigkeit dieser

Veränderungen werden von der Größe des Tropfens und von den c'_k abhängen. Teilen wir nun den Tropfen in zwei und geschieht dieser Vorgang der Teilung mit einer Geschwindigkeit, welche groß ist gegenüber der Veränderungsgeschwindigkeit des Tropfens, so entstehen zwei Tropfen, von denen jeder eine kleinere Masse, jedoch gleiche relative Konzentrationen wie der Ausgangstropfen hat. Unter Veränderungsgeschwindigkeit verstehen wir daher nicht nur die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung, sondern auch diejenige des Gesamtwachstums oder Auflösens des Tropfens. Damit nun die Teilung des Tropfens spontan geschehen kann, muß die Summe der freien Energien der beiden Tochtertropfen kleiner sein als die freie Energie des Ausgangstropfens. Da die Summe der Gesamtmassen der beiden Teiltropfen unter den gemachten Voraussetzungen der Gesamtmasse des Ausgangstropfens gleich ist, so muß also sein

$$F(m_1) + F(m_2) < F(m_1 + m_2), \tag{14}$$

welche Ungleichung die Bedingung für die Möglichkeit (nicht Notwendigkeit!) einer spontanen Teilung ausspricht.

Von der Gestalt der Funktion $F(m)$ wird es abhängen, ob der Tropfen überhaupt nicht teilungsfähig ist, oder ob er sich bei jeder Größe immer spontan weiter teilen wird, oder endlich, was besonders interessant ist, sich unterhalb einer gewissen Größe spontan nicht teilen wird können, wohl aber oberhalb dieser Größe.

Wir wählen dabei die Abhängigkeit der freien Energie von der Masse des Tropfens, und nicht etwa vom Volumen, weil wegen der Abhängigkeit von p' vom Radius die Summe der Volumina der Teiltropfen nicht dem Volumen des Ausgangstropfens gleich ist.

Wie hervorgehoben, gilt Bedingung (14) nur für den Fall, daß die Teilungsgeschwindigkeit im Vergleich zur Veränderungsgeschwindigkeit des Tropfens groß ist. Daß dies tatsächlich nicht immer der Fall sein wird, braucht wohl nicht betont zu werden. Wenn wir nun hier diese ziemlich große Einschränkung machen, so geschieht es nicht wegen des Verzichtes auf eine allgemeine und strenge Behandlung des Problems, sondern vielmehr aus den oben erwähnten systematischen Gründen. Man ist wohl gezwungen, mit den einfachsten, idealisierten Fällen anzufangen, da es hier noch weniger als in anderen Gebieten der exakten Wissenschaften besondere Wege gibt und eine Inangriffnahme des Problems von Haus aus in seiner vollen Allgemeinheit kaum denkbar ist. Später werden wir uns von der Einschränkung frei machen und mindestens den Weg zur Behandlung des allgemeineren Falles skizzieren.

Halten wir nun die relativen Konzentrationen c'_k fest, so haben wir, da $n'_1 + n'_2 + \ldots n'_i = m$ die Gesamtmasse des Tropfens darstellt,

$$n'_k = c'_k m. \tag{15}$$

Und da der Anteil F_1 in (9) eine homogene Funktion ersten Grades der n'_k ist, so wird F_1 beim Einsetzen von (5) in F_1 eine lineare explizite Funktion von m. Implizite hängt aber F_1 noch durch p' von m ab. Die Kenntnis der Funktion γ in (5), f_1 in (7) und f_2 in (8) würde uns sofort die gewünschte Auskunft über das Verhalten von F_1 bei veränderlichem m und konstantem c'_k geben. Da jedoch solch eine Kenntnis nicht vorliegt, so sind wir gezwungen, uns mit annähernden Überlegungen zu begnügen.

Da nur F_1 und $F_{12} = 4\pi r^2 \gamma$ in (9) von m abhängig sind, betrachten wir diese Anteile gesondert. Es sind vier Fälle möglich:

$$\left.\begin{array}{ll} F_1 > 0 & F_{12} > 0, \\ F_1 < 0 & F_{12} > 0, \\ F_1 > 0 & F_{12} < 0, \\ F_1 < 0 & F_{12} < 0. \end{array}\right\} \tag{16}$$

$F_1 > 0$ bedeutet, daß zur Bildung der tropfenförmigen Phase Arbeit aufgewandt sein muß, während bei $F_1 < 0$ diese Bildung unter Energieabgabe geschieht. $F_{12} > 0$ und $F_{12} < 0$ entsprechen positiver oder negativer Oberflächenspannung.

a) $F_{12} > 0$. Wir behandeln zuerst den Fall, daß γ von dem Tropfenradius praktisch unabhängig ist, daß also

$$\frac{\partial \gamma}{\partial p'} = 0$$

ist.

Da bei der Teilung des Tropfens die gesamte Oberfläche wächst, so wird in den beiden ersten Fällen F_{12} immer wachsen, wenn γ als konstant angenommen wird. Damit also die Bedingung (14) erfüllt wird, muß F_1 mit steigendem Druck abnehmen, weil der Druck in Teiltropfen größer ist als im Ausgangstropfen.

Es muß also

$$\frac{\partial F_1}{\partial p} < 0$$

sein, was offenbar unmöglich ist, wegen

$$\frac{\partial F_1}{\partial p} = \frac{\partial F_1}{\partial v} \frac{dv}{dp} = -p \frac{dv}{dp},$$

welche Größe wegen $p > 0$ und $\frac{dv}{dp} < 0$ immer positiv ist.

b) $F_{12} < 0$. In den übrigen zwei Fällen wird die Summe der F'_{12} der Teiltropfen immer kleiner sein als die Größe F_{12} des Ausgangstropfens. Bei Verminderung von r wird aber hier p' abnehmen, und es ist überhaupt $p' < p$. Wegen

$$\frac{\partial F_1}{\partial p} > 0$$

wird auch F'_1 bei der Teilung abnehmen, oder höchstens konstant bleiben $\left(\text{bei sehr kleinen } \frac{\partial F_1}{\partial p}\right)$.

Unter diesen Umständen kann sich also der Tropfen spontan in mehrere kleinere teilen. Der kugelförmige Tropfen ist nämlich bei negativen γ nicht im stabilen Gleichgewicht. Wird durch irgendwelche äußere Einwirkung eine lokale Abplattung der Kugel hervorgerufen, so fällt an diesem Orte wegen verminderter Krümmung der durch negative γ hervorgerufene negative Anteil des Druckes; der Gesamtdruck erfährt also eine örtliche Erhöhung, und der Tropfen schnürt sich an diesem Orte ein.

Bei jedem noch so kleinen Radius wird der Tropfen sich spontan in noch kleinere teilen können, und es wird, falls nicht irgendwelche andere Faktoren in entgegengesetzter Richtung mitspielen, die tropfenförmige Phase endlich ganz verschwinden.

Natürlich geht dabei wegen der negativen Oberflächenspannung auch der Vorgang einer einfachen Auflösung des Tropfens vor sich. Gemäß der gemachten Voraussetzung ist aber dieser Vorgang viel langsamer als der der Teilung, welcher durch die mechanische Instabilität hervorgerufen wird. Allerdings wirken beide Vorgänge im Sinne eines endgültigen Verschwindens der tropfenförmigen Phase.

Ist γ vom Tropfenradius unabhängig, so kann also der Fall nicht eintreten, daß sich der Tropfen nur oberhalb einer gewissen Grenzgröße als spontan teilungsfähig erweist. Entweder ist der Tropfen gar nicht teilbar, oder er verschwindet allmählich ganz durch fortgesetzte Teilung und Auflösung.

Es muß allerdings bemerkt werden, daß die Unfähigkeit zur spontanen Teilung noch nicht unbedingt ein Zusammenfließen von mehreren vorhandenen Tropfen zur Folge hat. Damit Zusammenfließen stattfindet, müssen sich zwei Tropfen berühren, und diese Berührung muß noch gewissen Bedingungen genügen *.

---

* Vgl. A. **Gyemant**, ZS. f. Phys. **36**, 457, 1926.

Obwohl ein großer Tropfen eine kleinere freie Energie hat als zwei Teiltropfen, so kann doch auch im zweiten Falle die freie Energie ein relatives Minimum haben, und es kann einer endlichen Störung bedürfen, damit die Tropfen zusammenfließen.

Wir müssen also untersuchen, ob die Umstände anders sind, wenn γ sich mit dem Tropfenradius verändert. Solch eine Veränderlichkeit von γ kann nun von zweierlei Ursachen herrühren.

Erstens ist nach (5) γ eine Funktion von p', welches seinerseits von γ abhängt. Eliminiert man p' aus (5) vermittelst (7), so hat man γ in Abhängigkeit von r. Diese Abhängigkeit rührt von der Veränderung von p' mit r her.

Zweitens enthält der allgemeine Gaußsche Ausdruck für γ* ein von der Krümmung der Oberfläche abhängiges Glied, welches jedoch nur bei sehr hoher Krümmung von Bedeutung sein könnte, und für größere Tropfen sicher belanglos ist.

Wir untersuchen beide Fälle gesondert.

Was die Abhängigkeit der Oberflächenenergie vom Druck anbetrifft, so wird diese durch die Abhängigkeit von der Dichte vermittelt. Denn die Oberflächenenergie ist ja dem Quadrat der Dichte proportional**. Ist nun γ positiv, so wächst bei konstant gehaltenem γ der Druck mit abnehmendem Radius. Dadurch wird die Dichte vergrößert und γ noch weiter wachsen, was wiederum p' erhöht, usw. Es wird also bei $\gamma > 0$ die gesamte Oberflächenenergie bei der Teilung des Tropfens nur wachsen können. Nach dem unter a) Gesagten ist also wieder eine spontane Teilbarkeit des Tropfens ausgeschlossen.

Ist dagegen γ negativ, so entsteht dies dadurch, daß im Ausdruck für die Oberflächenenergie an der Grenze zweier Phasen***

$$\gamma = \frac{2\pi N^3}{9RT}\left(\frac{m_1^4 c_1^2}{M_1^2 d_1^2} + \frac{m_2^4 c_2^2}{M_2^2 d_2^2} - \frac{2 m_1^2 m_2^2 c_1 c_2}{M_1 M_2 d_{12}^2}\right) \tag{17}$$

das dritte Glied größer ist als die Summe der ersten zwei. Bei Verminderung des Tropfenradius nimmt p' für $\gamma < 0$ ab. Daher nimmt auch die Dichte c_1 ab. Also nimmt mit abnehmendem Radius das erste positive Glied ab, das dritte negative zu. Das erste Glied nimmt aber wegen Proportionalität mit c_1^2 schneller ab, als das dritte zunimmt. Es vermindert sich also γ mit abnehmendem Radius.

* A. Gyemant, Kapillarität. Scheel-Geigers Handbuch der Physik, Bd. VII, S. 345.

** Derselbe, l. c.

*** Derselbe, Grundzüge der Kolloidphysik, S. 26 (Sammlung Vieweg 1925).



F_{12} nimmt also bei der Teilung ab, und wir haben wieder den Fall b) vor uns.

Nun betrachten wir etwas näher den Einfluß der Oberflächenkrümmung auf γ.

Dieser Einfluß ist durch das Integral*

$$\int d\,o \int \cos\,(n\,\overline{R})\,\Pi_2\,(\overline{R})\,d\,\omega' \tag{18}$$

gegeben. Dabei bedeutet $\overline{R}$ den Abstand zweier Oberflächenelemente, n die Normale zur Oberfläche, $d\,\omega'$ den Raumwinkel, unter welchem das Flächenelement $d\,o$ vom Aufpunkte gesehen wird, und $\Pi_2\,(\overline{R})$ eine Funktion, welche von den angenommenen Kraftgesetzen zwischen den Molekülen abhängt. Nehmen wir mit Gyemant feste Dipolmoleküle an, so ist**

$$\Pi_2\,(\overline{R}) = \frac{K}{\overline{R}^2}\cdot \tag{19}$$

Führt man nun die Integration von (18) für eine Kugelfläche vom Radius r durch, so erhält man nach einer elementaren Rechnung

$$-\frac{K\,\pi^2}{3}\,\lg\frac{\delta}{2\,r}, \tag{20}$$

wo δ die kleinste Entfernung zwischen zwei Molekülen bedeutet, welche die untere Grenze des Integrals festsetzt.

Der gesamte Ausdruck für die Oberflächenenergie der Kugel ergibt sich zu

$$4\,\pi\,r^2\,\gamma = 2\,\pi^2\,\varrho^2\,K\left(\frac{r^2}{\delta^2} + \frac{1}{2}\,\lg\frac{\delta}{2\,r}\right), \tag{21}$$

wo ϱ die Dichte ist.

Also pro Flächenelement***

$$\gamma = \frac{\pi\,\varrho^2\,K}{2}\left(\frac{1}{\delta^2} + \frac{1}{2\,r^2}\,\lg\frac{\delta}{2\,r}\right)\cdot \tag{22}$$

Da $r > \delta$ ist, so ist das zweite Glied in (21) und (22) immer negativ. Bei einem gewissen r kann also $\gamma = 0$ werden.

Dem absoluten Betrage nach verändert sich $\lg\frac{\delta}{2\,r}$ für kleine r sehr langsam mit r. Steigt r von $r = \delta$ bis $r = 10^6\,\delta$, so wächst der absolute Betrag von $\lg\frac{\delta}{2\,r}$ von 0,7 bis auf etwa 14. Es ist also $\lg\frac{\delta}{2\,r}$ in

* A. Gyemant, l. c. im Handbuch der Physik.

** l. c.

*** Es wird für $\Pi_2\,(o)$ l. c. $\Pi_2\,(\delta) = K/\delta^2$ eingesetzt.

einem weiten Intervall von der Größenordnung Eins. Dann ergibt sich aber, daß der Radius, für welchen $\gamma = 0$ wird, auch von der Größenordnung von δ sein muß.

Es ist natürlich viel zu gewagt, bei solchen amikronischen Teilchen, welche nur aus ein Paar Dutzend Molekülen bestehen, von einer Oberfläche zu sprechen, sowie auch ihnen eine kugelförmige Gestalt zuzuschreiben. Tut man es doch, so kann man nicht umhin, ihnen in gewissen Fällen eine spontane Teilungsmöglichkeit zuzuschreiben. Denn in der Nähe des Radius, bei welchem $\gamma = 0$ wird, bewirkt die Teilung des Tropfens eine größere Abnahme von γ als die Zunahme der gesamten Oberfläche. Ein Tropfen wird sich unter diesen Umständen im labilen Gleichgewicht befinden. Dehnt sich etwa der Tropfen durch äußere Einwirkung zu einem gestreckten Rotationsellipsoid aus, so wird wegen der kleineren Krümmung am Äquator die Oberflächenspannung dort größer, und der Tropfen wird allmählich in zwei abgeschnürt. Aus den eben erwähnten Gründen hat es jedoch kaum einen Sinn, solche kleine Gebilde vom Standpunkt unseres Problems aus zu betrachten. Die Berechtigung der Anwendung des Begriffs „freie Energie" kann hier schon in Zweifel gezogen werden.

Sind aber die Abmessungen des Tropfens größer als 10^{-6} cm, so sieht man sofort ein, daß das zweite Glied in (22) weniger als 0,001 des ersten beträgt, daß es also ganz belanglos ist. γ muß deshalb in allen Fällen als vom Radius unabhängig angesehen werden. Die unter a) und b) gemachten Überlegungen bleiben bestehen.

§ 2. Berücksichtigung der durch Adsorption hervorgerufenen Inhomogenität des Tropfens. Bisher haben wir stets angenommen, daß die tropfenförmige Phase vollständig homogen sei. Dies wird jedoch im allgemeinen nicht zutreffen, wenn die tropfenförmige Phase aus einer Lösung irgendwelcher Substanzen in anderen besteht. Denn nach dem Gibbsschen Satze werden diejenigen Stoffe, welche die Oberflächenenergie herabsetzen, in der Nähe der Oberfläche angereichert. Umgekehrt findet für Stoffe, welche γ erhöhen, eine Verarmung an der Oberfläche statt. Man könnte a priori erwarten, daß dieser Umstand für unser Problem von Belang sein müßte, da bei der Teilung eines Tropfens in zwei, die mittlere absolute Konzentration aller gelösten Stoffe dieselbe bleibt; jedoch könnte sich wegen der Vergrößerung des Verhältnisses der Oberfläche zum Volumen die Flächenkonzentration wohl verändern, und diese Veränderung die Oberflächenspannung beeinflussen.

Zwischen der Flächenkonzentration k_0 (Mol/qcm) und der absoluten Konzentration im Innern k_i (Mol/ccm) besteht allgemein die Relation*

$$k_0 = a k_i e^{\frac{\varphi}{RT}}, \tag{23}$$

wo φ die Arbeit bedeutet, welche bei dem Transport eines Mols des gelösten Stoffes vom Innern an die Oberfläche geleistet wird. a ist eine Konstante. Je nachdem φ positiv oder negativ ist, haben wir $k_0 > k_i$ (positive Adsorption) oder $k_0 < k_i$ (negative Adsorption).

Die Gesamtmasse des gelösten Stoffes sei M. Dann gilt $M = \frac{4}{3}\pi r^3 k$, wo k die mittlere Konzentration ist. Teilen wir den Tropfen in zwei oder mehrere kleinere, so können sich k_0 und k_i verändern, k aber bleibt konstant.

Nun gilt

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 k = 4\pi r^2 k_0 + \frac{4}{3}\pi r^3 k_i. \tag{24}$$

Bezeichnen wir

$$a e^{\frac{\varphi}{RT}} = b, \tag{25}$$

so folgt aus (24)

$$\frac{1}{3} r k = k_0 + \frac{1}{3} r \frac{k_0}{b}$$

oder

$$k_0 = k \frac{b r}{3 b + r}. \tag{26}$$

Bei konstantem k nimmt also k_0 mit abnehmendem Radius ab. Ist der gelöste Stoff kapillaraktiv, so wird sich die Oberflächenspannung durch Verkleinerung des Radius stets erhöhen. F_{12} wächst also in diesem Falle.

Ist dagegen der gelöste Stoff ein Elektrolyt, erhöht er also die Oberflächenspannung, so wird γ bei der Teilung eines Tropfens in zwei wohl etwas abnehmen. Jedoch erkennt man leicht, daß diese Abnahme viel kleiner ist als die entsprechende Zunahme der Gesamtoberfläche.

Um dies einzusehen, betrachten wir der Einfachheit halber den Fall, daß der Tropfen in zwei gleiche geteilt wird. Sieht man von einer durch Veränderung des Druckes möglichen Volumenveränderung ab, so ist die totale Oberfläche bei solcher Teilung 1,26 mal größer geworden. Damit also die gesamte Oberflächenenergie F_{12} sich verkleinert, muß γ' die Oberflächenspannung der Teiltropfen, der Ungleichung genügen:

$$1{,}26\, \gamma' < \gamma, \tag{27}$$

wo γ sich auf den ursprünglichen Tropfen bezieht.

---

* A. Gyemant, Handb. d. Phys., l. c. S. 380.

Da es sich bei kapillarinaktiven Stoffen um Elektrolyte handelt. wissen wir, daß*

$$\gamma = \gamma_0 (1 + m k_i), \tag{28}$$

wobei m höchstens etwa gleich 0,04 ist. Es muß also

$$\frac{\gamma}{\gamma'} = \frac{1 + 0{,}04\, k_i}{1 + 0{,}04\, k_i'} > 1{,}26$$

sein, oder

$$k_i > 6{,}5 + 1{,}25\, k_i'. \tag{29}$$

Andererseits folgt aus (26), (23) und (25), daß

$$\frac{k_i'}{k_i} > \frac{r'}{r},$$

also in unserem Falle

$$\frac{k_i'}{k_i} > 0{,}79, \tag{30}$$

was zusammen mit (29) zu

$$k_i > 325$$

führt, eine ganz absurde Ungleichung. Bei gewöhnlichen Konzentrationen wird also der hier diskutierte Effekt der Teilung auf die Oberflächenspannung verschwindend klein sein.

In einer Hinsicht aber kann dieser Effekt doch zur Geltung kommen. Ist nämlich die Oberflächenspannung des Tropfens wegen der Anwesenheit eines adsorbierten kapillaraktiven Stoffes sehr schwach negativ, so erfolgt, wie in 1 b) diskutiert wurde, eine fortschreitende Teilung des Tropfens in immer kleinere. Durch Verminderung des Radius fällt aber nach (26) die Konzentration des kapillaraktiven Stoffes, und unterhalb eines genügend kleinen Radius kann daher die Oberflächenspannung positiv werden: die spontane Teilbarkeit hört auf. Es geht also in diesem Falle eine Emulsifikation vor sich, welche jedoch nicht zu einer vollständigen Auflösung der einen Phase führt, sondern zu einer stabilen Emulsion von endlicher Teilchengröße.

Etwas komplizierter werden die Verhältnisse, wenn wir die von Lecomte du Nouy** beobachtete Tatsache berücksichtigen, daß gewisse kapillaraktive Stoffe bei einer bestimmten Konzentration ein Minimum der Oberflächenspannung ergeben. Darauf soll an anderer Stelle eingegangen werden.

---

* A. Gyemant, l. c., S. 383.

** P. Lecomte du Nouy, Surface Equilibria in Biological and Organic Colloids. Chemical Cathalog Co., Inc., 1926.

§ 3. **Einfluß der elektrischen Ladung des Tropfens.** Im Zusammenhang mit der Diskussion des vorhergehenden Paragraphen mußte noch der Einfluß einer möglichen elektrischen Ladung des Tropfens untersucht werden, da diese sich hauptsächlich auf der Oberfläche konzentriert und durch gegenseitige Abstoßung der gleichnamigen geladenen Oberflächenelemente wie eine negative Oberflächenspannung wirkt.

Ist σ die Flächendichte der Ladung, so ist die radial nach außen durch die Abstoßung ausgeübte Kraft pro Flächeneinheit gleich

$$\frac{4\pi r^2 \sigma}{r^2}\sigma = 4\pi\sigma^2. \tag{31}$$

Dies ist der negative Druck, welchen die Ladung ausübt. Da bei einer Oberflächenspannung ω dieser Druck gleich

$$\frac{2\omega}{r}$$

ist, so entspricht der Flächenladungsdichte σ eine negative Oberflächenspannung

$$\omega = 2\pi\sigma^2 r, \tag{32}$$

und die resultierende Oberflächenspannung ist

$$\gamma - \omega = \gamma - 2\pi\sigma^2 r. \tag{33}$$

Für konstantes σ wächst also hier die Oberflächenspannung mit abnehmendem Tropfenradius. Die Bedingung für eine spontane Teilbarkeit ist auch hier nicht erfüllt. Letztere würde nur dann möglich sein, wenn σ mit wachsendem Radius abnimmt, und zwar stärker als

$$r^{-\frac{1}{2}}.$$

Dies kann nun wohl der Fall sein, wenn die die Ladung hervorrufende Ionenkonzentration c_0 sehr gering oder der Radius des Tropfens klein ist. Denn die Flächendichte der Ladung ist durch

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{4\pi}\left(\frac{1}{r} + \beta\right)\varphi \tag{34}$$

gegeben*, wo φ die Potentialdifferenz zwischen Tropfen und umgebender Phase, ε die Dielektrizitätskonstante und

$$\beta = \sqrt{\frac{8\pi F^2}{\varepsilon R T} c_0} \tag{35}$$

(F = Faradaykonstante, R = Gaskonstante) ist.

---

* A. Gyemant, Grundzüge der Kolloidphysik, S. 21.

Vernachlässigt man β gegenüber $\frac{1}{r}$, so haben wir für die resultierende Oberflächenspannung den Ausdruck

$$\gamma_r = \gamma - \frac{\varepsilon^2 \varphi^2}{8 \pi r}, \tag{36}$$

welcher für

$$r = \frac{\varepsilon^2 \varphi^2}{8 \pi \gamma} \tag{37}$$

gleich Null wird. Da bei sehr geringen Konzentrationen, bei welchen die Vernachlässigung von β gestattet ist, auch φ sehr klein sein wird, so muß, damit γ_r bei noch beträchtlichen Radien verschwinden kann, γ sehr klein sein, was allerdings physikalisch durchaus denkbar ist.

Für

$$r < \frac{\varepsilon^2 \varphi^2}{8 \pi \gamma}$$

ist die resultierende Oberflächenenergie negativ, und wir haben den Fall b) des § 1 vor uns.

Was aber für

$$r > \frac{\varepsilon^2 \varphi^2}{8 \pi \gamma}$$

geschieht, übersieht man am besten, wenn man die gesamte Oberflächenenergie

$$F_{12} = 4 \pi \gamma_r r^2 = 4 \pi \gamma r^2 - \frac{\varepsilon^2 \varphi^2}{2} r \tag{38}$$

nicht als Funktion von r, sondern als Funktion des Volumens

$$v = \frac{4 \pi}{3} r^3$$

aufträgt. Wir können hier das Volumen anstatt wie in (14) die Massen betrachten, da wegen der vorausgesetzten Kleinheit von γ_r der Druck p' praktisch konstant ist. Unterhalb des Punktes v_1, für welchen $2 F_{12}\left(\frac{v_1}{2}\right) = F_{12}(v_1)$ gilt (Fig. 1), ist stets

$$F_{12}(v_1 + v_2) > F_{12}(v_1) + F_{12}(v_2). \tag{39}$$

Der Tropfen ist labil und wird sich bei einer genügenden äußeren Störung teilen können. In der Nähe von

$$r = \frac{\varepsilon^2 \varphi^2}{8 \pi \gamma}$$

ist also der kugelförmige Tropfen auch für $\gamma_r > 0$ instabil, oder mindestens nicht völlig stabil. Denn unter den gemachten Voraussetzungen

$\left(\frac{1}{r} \gg \beta\right)$ verhält sich der Tropfen in elektrischer Hinsicht wie ein geladener Leiter. Wird daher durch äußere Einwirkung eine lokale Abplattung hervorgerufen, so fällt hier die Ladungsdichte, die resultierende Oberflächenspannung wächst, und die Kugel schnürt sich hier ein. Umgekehrt: wird eine lokale Erhöhung der Krümmung hervorgerufen, so fällt hier wegen Zunahme von σ die resultierende Oberflächenspannung, und es entsteht eine Ausbauchung, welche sich allmählich abschnürt.

Wird aber r groß, so ist $\frac{1}{r} \ll \beta$, und wir haben den Fall der konstanten Flächendichte vor uns. Doch ist dies nur so weit gültig, bis die beiden Teiltropfen von derselben Größenordnung sind. Denn aus der Fig. 1 entnehmen wir, daß oberhalb von v_1

$$F_{12}(v_1 + v_2) < F_{12}(v_1) + F_{12}(v_2)$$

sein kann, doch nicht unbedingt sein muß. Wir haben z. B.:

$$F_{12}(v_1' + v_2') < F_{12}(v_1') + F_{12}(v_2'),$$

jedoch

$$F_{12}(v_1'' + v_2'') > F_{12}(v_1'') + F_{12}(v_2''),$$

obwohl

$$v_1' + v_2' = v_1'' + v_2'' \; (> v_1)$$

ist.

Es kann also der Tropfen sich nicht in zwei gleiche teilen, wohl aber kann sich von einem größeren Tropfen ein viel kleinerer abschnüren,

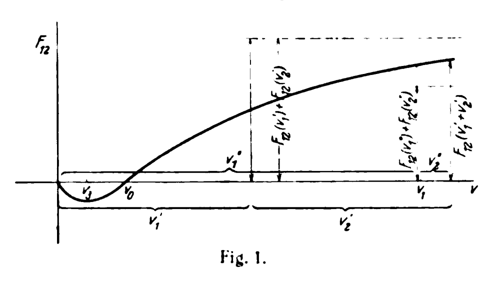


Fig. 1.

wenn nur vorher, durch äußere Einwirkung, eine genügend große lokale Krümmung hervorgerufen ist.

Wir sehen auch, daß unterhalb v_3 der absolute Betrag des negativen F_{12} mit abnehmendem Radius abnimmt, doch bleibt stets Gleichung (39) erfüllt.

Zu allen in diesem Paragraphen gemachten Überlegungen muß aber folgendes Grundsätzliches bemerkt werden. Wir haben oben angenommen, daß der Teilungsprozeß im Vergleich zu jeder möglichen Veränderung

der Masse oder der Konstitution des Tropfens schnell erfolgt. Nun muß aber hier diese Einschränkung nicht so allgemein gefaßt werden. Denn unsere Überlegungen gelten ja nur insofern, als die dem verminderten Radius des Tropfens entsprechende vergrößerte Ladungsdichte sich praktisch momentan einstellt. Nun ist aber die Veränderung der Ladungsdichte allgemein unter den möglichen Veränderungen der Konstitution des Tropfens mitzurechnen. Damit also unsere Überlegungen gelten, muß die Veränderung oder Einstellung der Ladungsdichte auf den Tropfenradius eine Ausnahme von unserer Einschränkung bilden, welche jedoch in anderen Hinsichten, d. h. bezüglich Massenveränderlichkeit und chemischer Konstitution, bestehen muß. Die elektrische Einstellung des Tropfens muß also, im Vergleich zu allen übrigen Veränderungen, schnell vor sich gehen. Dies aber entspricht auch in der größten Zahl der Fälle den Tatsachen.

Unter diesen Umständen, d. h. schnelle elektrische Einstellung bei langsamer Veränderlichkeit aller übrigen Konstitutionsparameter, sehr kleine Oberflächenspannung und sehr kleine Ionenkonzentration, wird sich der Tropfen aus der umgebenden Phase nie von selbst bilden können, weil er unterhalb einer gewissen endlichen Größe nicht existenzfähig ist. Liegen aber Tropfen von genügend großem Radius schon vor, so können sich von diesen kleinere abtrennen, wenn nur eine genügend große äußere Störung vorhanden ist, um genügende lokale Krümmungen hervorzurufen. Wird aber durch äußere Einwirkung die tropfenförmige Phase so weit dispergiert, daß das Gebiet der negativen Oberflächenspannung erreicht ist, so geht von hier ab die Dispersion selbständig für sich weiter und schreitet bis zum vollständigen Verschwinden der Tropfenphase fort.

§ 4. Die durch Diffusion hervorgerufene Inhomogenität des Tropfens als Teilungsfaktor. Bisher haben wir stets an der Einschränkung festgehalten, daß der Prozeß der physikalisch-chemischen Veränderung des Tropfens sehr langsam verläuft, so daß für längere Zeitintervalle die Konstitution des Tropfens und seine Gesamtmasse als praktisch konstant angesehen werden dürfen.

Wir wollen nun diese Einschränkung in gewisser Hinsicht (s. unten) fallen lassen und etwas genauer den Prozeß der Veränderung der Konstitution des Tropfens ins Auge fassen. In welchem Sinne diese Erweiterung unsere bisherigen Betrachtungen beeinflußt, ist leicht einzusehen. Im Innern des Tropfens sowie an seiner Oberfläche gehen chemische Reaktionen vor sich, welche zur Bildung von gewissen Stoffen und zur Vernichtung von anderen führen. Das Rohmaterial für

alle diese Reaktionen kommt aber von der umgebenden Phase her, aus welcher es in die Tropfenphase hineindiffundiert. Ist diese Diffusionsgeschwindigkeit nicht allzu groß, so entstehen dadurch lokale Konzentrationsveränderungen und Unregelmäßigkeiten, welche sich allgemein mit der Zeit verändern. Diese lokalen Konzentrationsveränderungen haben aber auch lokale Vergrößerungen oder Verminderungen der Oberflächenspannung zur Folge und können unter Umständen zu Instabilitäten gewisser Tropfenformen führen.

Da nun die Fülle der hier denkbaren Möglichkeiten unendlich groß ist, und es kaum zu hoffen ist, sie alle von einem allgemeinen Standpunkt aus zu behandeln, so bleibt uns nicht anderes übrig, als für den Beginn ein möglichst einfaches Beispiel zu wählen und es, soweit es geht, in dieser Hinsicht zu untersuchen. Durch die Untersuchung von weiteren, allmählich mehr komplizierten Fällen dürfte man hoffen, auch die höchst komplizierten zu beherrschen.

Als solchen möglichst einfachen Fall wählen wir hier den folgenden (der Willkür der Wahl bin ich mir sehr wohl bewußt): Der Tropfen bestehe aus einer sich aus der umgebenden Phase ausscheidenden Flüssigkeit *a*, in welcher ein anderer Stoff *b* gelöst ist, welcher auch in der umgebenden Phase gelöst enthalten ist und von dort aus in den Tropfen hineindiffundiert. Durch die Ausscheidung von *a* wächst allmählich der Tropfen, was im Sinne der Verminderung der Konzentration von *b* wirkt. Die Diffusion von außen aus strebt dagegen diese zu vergrößern.

Betrachten wir den Fall eines kugelförmigen Tropfens, so ist, wegen der vollständigen Symmetrie, die Oberfläche in allen ihren Teilen gleichbeschaffen. Es findet nur ein Konzentrationsgefälle längs des Radius statt.

Wegen der formalen Identität der Differentialgleichungen der Diffusion und der Wärmeleitung können wir in gewissen Fällen die Ergebnisse der mathematischen Wärmeleitungstheorie direkt auf unser Problem übertragen. In Betracht kommen dabei nur solche Lösungen des Wärmeleitungsproblems, welche sich auf den Fall einer Kühlung der Oberfläche durch äußere Leitfähigkeit beziehen.

Denn mit gewisser Annäherung können wir auch im Falle der Diffusion des Stoffes *b* in den Tropfen durch dessen Oberfläche den Ansatz machen, daß die pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit durchdiffundierte Menge dem Unterschiede der Konzentrationen (Mol/cm³) von *b* in beiden Phasen an der Grenzfläche proportional ist. Dann hat man die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial k}{\partial t} = \alpha \nabla^2 k \tag{40}$$

mit der Grenzbedingung

$$\frac{\partial k}{\partial \nu} + \frac{h}{\alpha}(k - k_0) = 0. \qquad (41)$$

Hier bedeutet α den Diffusionskoeffizienten von b in a, h den „äußeren" Diffusionskoeffizienten an der Grenzfläche tropfenumgebende Phase, k_0 die Konzentration von b in der umgebenden Phase und ν die nach außen gerichtete Normale.

Allerdings muß für die Anwendbarkeit der Formeln der Wärmeleitungstheorie auf unsere Probleme doch noch eine Einschränkung bezüglich der Veränderungsgeschwindigkeit des Tropfens vorbehalten werden. Wegen der angenommenen Veränderlichkeit der Tropfengröße handelt es sich hier um ein Problem, bei welchem die die Grenzbedingungen tragende Fläche selbst eine Funktion der Zeit ist. Für die Wärmeleitungstheorie ist das analoge Problem für den Fall der linearen Wärmeleitung (eine Dimension) behandelt worden. (Vgl. etwa E. Goursat. Cours d'analyse mathématique, Vol. III, wo auch Literaturangaben vorliegen.) Eine Erweiterung auf den allgemeinen Fall von drei Raumdimensionen wird in einer nächsten Arbeit in Angriff genommen.

Vorläufig begnügen wir uns mit einer Art Kompromiß, indem wir annehmen, daß die Veränderung der Tropfengröße langsam genug ist, um zu gestatten, die die Größe und Gestalt des Tropfens bestimmenden Parameter als langsam veränderliche Größen aufzufassen, so daß die Lösung von (40) unter Voraussetzung ihrer Konstanz gewonnen wird. und dann in diese Lösung die augenblicklichen Werte dieser Parameter für ein gegebenes Zeitmoment eingesetzt werden.

Andererseits aber muß die Veränderungsgeschwindigkeit des Tropfens gegenüber der des Diffusionsprozesses nicht verschwindend klein sein. da sonst nur eine Tendenz zur Ausgleichung der Konzentrationen in einer Richtung vorhanden sein wird.

Betrachten wir nun unter diesen Umständen den kugelförmigen Tropfen, so sehen wir folgendes: Nehmen wir als Anfangsbedingung eine gleichförmige Verteilung von b in a, so gilt nach genügend langer Zeit für das Verhältnis der Konzentrationen an der Oberfläche $\bar{k}$ und im Zentrum k*

$$\frac{\bar{k} - k_0}{k - k_0} = \frac{\sin \Theta_1 r_0}{\Theta_1 r_0}, \qquad (42)$$

* Vgl. H. S. Carslow, Introduction to the mathematical Theory of the conduction of heat in solids. 2. Aufl., S. 140. Macmillan 1921. Bei Benutzung der dort gegebenen Formeln der Wärmeleitungstheorie muß beachtet werden, daß

wo r_0 den Radius des Tropfens bedeutet und Θ_1 die kleinste positive Wurzel der Gleichung

$$r_0\Theta \cos r_0\Theta + \left(r_0 \frac{h}{\alpha} - 1\right) \sin r_0\Theta = 0 \tag{43}$$

ist.

Für sehr kleine r_0 ist das Verhältnis praktisch gleich Eins. Der Tropfen ist homogen und, ausgenommen die in dem vorhergehenden Paragraphen untersuchte Möglichkeit, gibt es nichts, was seine Instabilität hervorrufen könnte. Schließen wir also die oben untersuchten Möglichkeiten aus, so ist der Tropfen stabil und sicher einer spontanen Teilung nicht fähig.

Bei größeren r_0 ist dagegen die Konzentration an der Oberfläche erheblich höher als im Mittelpunkt.

Deformiert man den Tropfen irgendwie, so wird auch die Konzentrationsverteilung sowohl im Innern als auch an der Oberfläche durch die Änderung der geometrischen Gestalt geändert. Hierdurch werden aber auch Unregelmäßigkeiten der Oberflächenspannung entstehen, welche unter Umständen zur Einschnürung bzw. zur Teilung des Tropfens führen werden. Wie sich dabei im einzelnen die Vorgänge abspielen, läßt sich ohne weiteres nicht sagen. Eine genaue analytische Durchführung des Problems dürfte auf sehr große Schwierigkeiten stoßen. Für uns ist jedoch folgendes von prinzipieller Bedeutung: Während in dem von uns betrachteten Falle kleine Tropfen stets absolut stabil sind, kann bei deren Anwachsen zu größeren Radiuswerten diese absolute Stabilität verlorengehen. Wenn also überhaupt hier die Möglichkeit einer spontanen Teilung eintreten wird, so wird dies nur dann der Fall sein, wenn der Tropfen durch Wachstum eine gewisse Größe überschritten hat.

Es sei jedoch bemerkt, daß eine vollständige Labilität des Tropfens in diesem Falle kaum zu erwarten ist. Eine unendlich kleine Deformation des kugelförmigen Tropfens wird wohl eine Konzentrationsveränderung hervorrufen, welche unendlich klein von höherer Ordnung ist, und das Gleichgewicht wird sich durch die Kapillarkraft wieder herstellen*.

---

die äußere Temperatur dort stets gleich Null gesetzt ist, daß also v unserem $k - k_0$ entspricht. Auch ist bei uns $k - k_0 < 0$, während dort $v > 0$ ist, was jedoch an den Formeln nichts ändert.

* Vgl. die Behandlung des Rotationsellipsoids durch C. Niven, Phil. Trans. **171**, 117, 1880; insbesondere den Einfluß der Vernachlässigung des Quadrates der Exzentrizität.



Es wird einer endlichen Deformation bedürfen, um eine weitere selbständige Einschnürung hervorzurufen.

Damit sind wir aber dazu gekommen, Tropfen von nicht kugelförmiger Gestalt zu betrachten. Es ist unschwer einzusehen, daß ein von der Kugelgestalt stark abweichender Tropfen, etwa ein langgestreckter, unter den hier gemachten Voraussetzungen sich nicht unbedingt im Laufe der Zeit der kugelförmigen Gestalt nähern wird. Denn in solch einem Körper bleiben die Unterschiede der Konzentrationen an verschiedenen Stellen (Enden und Mitte) dauernd bestehen, wenn auch die Größe dieser Unterschiede zeitlich sich verändert. Daher bleiben auch Unterschiede der Oberflächenspannungen bestehen, welche zur Folge haben, daß die Gleichgewichtsfigur des Tropfens nicht mehr kugelförmig ist. Es wird von den Anfangsbedingungen abhängen, welche Gestalt der Tropfen im Laufe der Zeit annehmen wird, ob er endgültig zu einer Kugel wird, oder umgekehrt sich mehr und mehr streckt.

Es sei ein Tropfen von beliebiger Gestalt gegeben, dessen Oberfläche also durch eine gegebene Gleichung

$$\varphi(x, y, z) = 0 \tag{44}$$

für die Zeit $t = 0$ bestimmt ist. Da die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration von b als bekannt gilt:

$$\sigma = f(\bar{k}), \tag{45}$$

so können wir immer solch eine Konzentrationsverteilung an der Oberfläche angeben, daß die durch (44) bestimmte Figur eine Gleichgewichtsfigur ist. Dazu ist notwendig und hinreichend, daß der Ausdruck

$$\sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right), \tag{46}$$

welcher den Kapillardruck an jedem Punkte bestimmt, in allen Punkten der Oberfläche den nämlichen Wert hat. Es bedeuten dabei in (46) R_1 und R_2 die Hauptkrümmungsradien an einem Punkte der Oberfläche. Da diese durch (44) für jeden Punkt gegeben sind, bestimmt sich aus (46) σ als Funktion der Koordinaten der Oberfläche, und aus (45) läßt sich dann auch $\bar{k}$ bestimmen. Unter Bewahrung der Kontinuität können wir noch die Konzentrationsverteilung im Innern des Tropfens ganz beliebig wählen. Behalten wir stets die über die Langsamkeit der Größenveränderung gemachte Voraussetzung im Auge, so haben wir vor uns das Problem der Integration der Gleichung (40) für die durch (44) begrenzte Figur mit der Randbedingung (41) und der Anfangsbedingung

$$k = u(x, y, z) \quad \text{für} \quad t = 0. \tag{47}$$

Durch diese ist der weitere zeitliche Verlauf völlig bestimmt, und von (47) wird es abhängen, ob sich die Konzentration an der Oberfläche auszugleichen strebt, oder ob auch lokale und temporäre Vergrößerungen der Konzentrationsunterschiede besonders an der Oberfläche auftreten können, was zu einer weiteren Streckung, eventuell Einschnürung führen wird. Da gemäß der Voraussetzung die Größe und Gestalt des Tropfens sich langsam ändern, können in dem Integral der Gleichung (40) die diese Größe und Gestalt bestimmenden Parameter als sehr langsam veränderlich angesehen und für sie die augenblicklichen Werte gebraucht werden.

Durch diese Betrachtungen sind wir auf folgende Problemstellung geführt. Welchen Bedingungen muß der Anfangszustand des Tropfens genügen, damit sich im Laufe der Zeit der Tropfen in zwei Tropfen teile? Und weiter eine etwas mehr spezialisierte Fragestellung, welche damit verknüpft ist: Unter welchen Anfangsbedingungen erfolgt der Teilungsprozeß periodisch? Das heißt, wann werden die durch Teilung entstandenen Tropfen dem Anfangstropfen in jeder Hinsicht ähnlich sein und denselben Kreislauf wiedererleben? Denn es ist klar, daß die durch Teilung entstandenen Tropfen sich nicht unbedingt im Laufe der Zeit wieder teilen müssen.

Man muß hier den grundsätzlichen Unterschied mit den im vorhergehenden Paragraphen behandelten Fällen betonen. Während dort die Teilbarkeit des Tropfens auf dessen Labilität beruhte, und also doch nicht unbedingt eintreten mußte, ist hier der ganze Teilungsprozeß durch die Anfangsbedingungen vollständig determiniert.

Indem wir uns die Behandlung dieser zwei Fragen für die Zukunft vorbehalten, betrachten wir hier zum Schlusse einen Fall, bei welchem schon eine Überschlagsrechnung zeigt, daß beim Überschreiten einer gewissen Größe, wenn nicht eine Teilung, so doch eine Einschnürung eintreten muß.

Wir betrachten einen sehr langgestreckten, annähernd zylinderförmigen Tropfen, dessen Querdimensionen im Vergleich zur Länge klein sind; wir können ihn mit sehr grober Annäherung durch einen endlichen Zylinder von der Länge $2l$ und dem Radius r_0 approximieren.

Bei einem Anfangszustand von konstanter Konzentration k_a gilt für solch einen Zylinder nach genügend langer Zeit*

$$k_0 - k = (k_0 - k_a) \times \text{const} \times \cos \lambda_1 z J_0(\mu_1 r) e^{-\alpha(\lambda_1^2 + \mu_1^2)t}, \quad (48)$$

* H. S. Carslow, l. c. S. 133.

wo λ_1 die kleinste positive Wurzel der Gleichung

$$H \cos l\lambda - \lambda \sin l\lambda = 0 \qquad \left(H = \frac{h}{\alpha}\right) \tag{49}$$

ist, und μ_1 diejenige der Gleichung

$$H J_0(\mu r_0) + \mu J_0'(\mu r_0) = 0, \tag{50}$$

wo J_0 die Besselsche Fnnktion nullter Ordnung bedeutet.

Wie gesagt, ist die gemachte Approximation sehr grob. Was wir hier jedoch brauchen, ist leicht einzusehen: daß in der Mitte ($z = 0$) die Konzentration k kleiner ist als an den Enden ($z = \pm l$). Dies wird wohl bei jeder langgestreckten Tropfenform zutreffen.

Ferner folgt aus (43), daß, je länger der Zylinder, desto größer der Unterschied der Konzentrationen in der Mitte und an den Enden. Wir haben nämlich

$$\frac{k_e - k_0}{k_m - k_0} = \cos \lambda_1 l \tag{51}$$

(k_e = Konzentration an den Enden; k_m = in der Mitte).

Um nun zu erkennen, wie λ_1 sich mit l verändert, schreiben wir (49) in der Form

$$l\lambda \operatorname{tg} l\lambda = Hl. \tag{52}$$

Indem wir dann die Kurve für $x \operatorname{tg} x$ benutzen*, sehen wir sofort ein, daß bei konstant gehaltenem H, aber wachsendem l, das Produkt $\lambda_1 l$ größer wird, obwohl λ_1 etwas abfällt. Es wird also der Unterschied der Konzentrationen an den Enden und in der Mitte mit wachsender Länge des Tropfens immer größer. Was den Abfall der Konzentrationen nach dem Innern längs des Radius anbetrifft, so wird er bei sehr kleinem r_0, wegen der langsamen Veränderung von $J_0(x)$ in der Umgebung von $x = 0$**, praktisch Null sein. Eine nachträgliche Rechnung wird uns davon überzeugen.

Indem wir nun die qualitative Seite dieser Überlegungen auf unseren langgestreckten Tropfen anwenden, sehen wir folgendes:

Die Oberflächenspannung in der Mitte ist größer als an den Enden. Die Wachstumsgeschwindigkeit, welche wir stets als klein voraussetzen, wird allgemein von der Oberflächenspannung am betreffenden Punkte abhängen. Vorausgesetzt nun, es gäbe eine Anfangsgestalt des Tropfens, welche mit dem entsprechenden Oberflächenspannungsunterschied zusammen ein stabiles Gleichgewicht bedingt, und ferner, daß die Wachstums-

---

* Jahnke-Emde, Funktionentafeln, S. 1. Berlin und Leipzig, Teubner, 1909.

** Jahnke-Emde, l. c. S. 111.

geschwindigkeit am größten an den Stellen kleinster Oberflächenspannung (größter Konzentration), also an den Enden ist, so wird sich der Tropfen allmählich weiter strecken, indem seine Länge schneller zunimmt als sein Querschnitt. Unter diesen Umständen wird sich das Verhältnis der mittleren Krümmung in der Mitte und an den Enden ziemlich wenig ändern, der Unterschied der Oberflächenspannungen jedoch wegen des größeren Unterschiedes der Konzentrationen immer größer und größer werden. Es muß sich also notwendigerweise eine Einschnürung in der Mitte ausbilden, welche wieder die Konzentrationsdifferenzen etwas ausgleicht, bis durch weiteres Wachstum der beiderseits der Einschnürung gelegenen Teile weitere Einschnürungen erfolgen. Ob dabei der Tropfen sich ganz teilen wird oder nur eine unduloidartige Gestalt annimmt, kann nicht ohne weiteres gesagt werden. Eins von beiden aber muß eintreten, und wie bekannt, kommen solche unduloidförmige Tropfen bei den Myelinformen öfters vor*. Das hier nur überschlagsweise durchgeführte Beispiel illustriert aber wieder, daß die durch Diffusionsvorgänge hervorgerufenen Unregelmäßigkeiten sich mit zunehmender Größe des Tropfens geltend machen, und daß in gewissen Fällen der Tropfen eine bestimmte Größe ohne Gestaltänderung nicht überschreiten kann.

Wir müssen uns noch davon überzeugen, daß die hier erwähnten Konzentrationsunterschiede wirklich bei Tropfen von mikroskopischer Größe vorkommen können.

Setzt man $l = 10^{-2}$ cm, so entnimmt man aus (52) mittels der erwähnten Kurve für $x \operatorname{tg} x$:

$$\text{für } H = 1: \lambda_1 l = 10^{-1}, \quad \lambda_1 = 10,$$
$$\text{„ } H = 10: \lambda_1 l = 0{,}3, \quad \lambda_1 = 30,$$
$$\text{„ } H = 100: \lambda_1 l = 0{,}86, \quad \lambda_1 = 86.$$

Für das Verhältnis

$$\frac{k_0 - k_e}{k_0 - k_m}$$

finden wir entsprechend

$$0{,}995, \quad 0{,}955, \quad 0{,}65.$$

Für die Oberflächenspannung ist aber nicht $c_0 - c$, sondern c selbst maßgebend. Nach genügend langer Zeit ist jedoch der Exponentialfaktor in (48) sehr klein, so daß wir $k_0 - k$ nicht höher als von der Größenordnung von $0{,}01\,k$ schätzen müssen. Wir sehen daher, daß bei der angenommenen Länge $l = 10^{-2}$ cm und nicht allzu großem H die Konzentrationsunterschiede von der Größenordnung von 1% sein können. Ist

* G. Quincke, Wied. Ann. **53**, 593, 1894.

nun γ die Oberflächenspannung der Lösung von b in a, γ_0 diejenige der reinen a, so ist

$$\gamma_0 - \gamma = \pi$$

bei nicht zu hoher Konzentration dieser proportional*. Also wird π auch längs der Oberfläche des Tropfens etwa um einige Prozente schwanken können.

Damit nun eine kleine Veränderung von π eine beträchtliche Veränderung von

$$\gamma = \gamma_0 - \pi$$

hervorruft, muß π ungefähr gleich γ_0 sein, also γ_0 genügend klein, was physikalisch durchaus möglich ist.

Berechnet man noch mittels der Tabellen für Besselsche Funktionen** aus (50) die Werte von μ_1 für verschiedene H, so findet man, wenn man $r_0 = 0{,}1\,l = 10^{-8}$ cm setzt:

$$H = 1, \qquad \mu_1 = 45,$$
$$H = 10, \qquad \mu_1 = 150,$$
$$H = 100, \qquad \mu_1 = 450.$$

Das Verhältnis von $k_0 - k$ an der Oberfläche des Zylinders zu derjenigen auf der Achse ist nach (48) gleich $J_0(\mu r_0)$ und hat entsprechend die Werte:

$$0{,}9996, \qquad 0{,}994, \qquad 0{,}95.$$

Gemäß dem oben Gesagten ist also k längs des Radius praktisch konstant.

Zusammenfassung. Unter Voraussetzung, daß die Geschwindigkeit der Veränderung der Konstitution und Größe des Tropfens durch chemische Umsetzungen sehr klein ist, wird gefolgert, daß:

1. bei Vernachlässigung von elektrischer Ladung und bei Abwesenheit von kapillaraktiven adsorptionsfähigen Stoffen bei positiver Oberflächenspannung ein kugelförmiger Tropfen immer absolut stabil ist und sich daher spontan nicht teilen kann.

2. Unter den gleichen Umständen, aber bei negativer Oberflächenspannung, ist der kugelförmige Tropfen immer labil, und es kann eine fortschreitende selbständige Dispersion in immer kleinere Tropfen vor sich gehen.

3. Bei Vorhandensein von gelösten kapillaraktiven Stoffen im Tropfen und Vernachlässigung der Ladung ist der kugelförmige Tropfen bei positiver Oberflächenspannung absolut stabil.

* A. Gyemant, Handb. d. Phys., S. 381.

** Jahnke-Emde, l. c. S. 111.



4. Unter denselben Verhältnissen, aber bei negativer Oberflächenspannung, kann unter in § 2 näher umschriebenen Bedingungen von einem bestimmten Radius ab die Oberflächenspannung ihr Vorzeichen wechseln. Der Tropfen ist labil und der spontanen Dispersion fähig, nur solange dieser Radiuswert nicht erreicht wird. Von da ab hört die spontane Dispersion auf.

5. Bei Vorhandensein von elektrischer Ladung tritt, unter in § 3 näher umschriebenen Umständen, folgendes auf:

Der Tropfen ist oberhalb eines gewissen Radius relativ stabil und nicht spontan dispersionsfähig. Wird aber durch äußere Einwirkung dieser Radius erreicht, so kann weiter die Dispersion von selbst vor sich gehen.

6. Die Berücksichtigung der durch endliche Diffusionsgeschwindigkeit hervorgerufenen Konzentrationsunterschiede im Tropfen zeigt eine unendliche Fülle von Möglichkeiten. Es wird das mathematische Problem formuliert und einige Überschlagsrechnungen gemacht, welche zeigen, daß hier die Möglichkeit vorliegt, daß erstens die stabile Gestalt des Tropfens nicht unbedingt kugelförmig sein muß, und zweitens, daß eine spontane Teilung jetzt nur oberhalb einer gewissen Größe auftreten kann.

East Pittsburgh, Pa., Research Department, Westinghouse Electric and Manufacturing Co., Oktober 1927.

(Aus dem Physikalischen Institut der Königlichen Universität in Florenz.)

Über einen zweifelhaften Punkt der Abbeschen Theorie der optischen Abbildung.

Von **Vasco Ronchi** in Florenz.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 10. November 1927.)

In der Theorie der Abbildung von Nichtselbstleuchtern betrachtet man als eigentümlich den Fall, daß der Kondensor das Bild der Lichtquelle genau in der Ebene des betrachteten Gegenstandes entwirft; dann soll die Abbildung wie die eines Selbstleuchters erfolgen. In diesem Aufsatz werden Erfahrungen mitgeteilt, aus denen folgt, daß die Erzeugung der gebeugten Wellen dann stattfindet, wenn der Kondensor die Lichtquelle sowohl in der Ebene des Gegenstandes abbildet, als auch davor und dahinter; und durch eine eingehende Erörterung der Erscheinung wird bewiesen, daß die Abbildung eines Nichtselbstleuchters nach der Abbeschen Theorie stattfindet.

Die Theorie der Abbildung von selbstleuchtenden und nicht selbstleuchtenden Gegenständen in optischen Instrumenten wurde lange erörtert, und es scheint, daß es nichts mehr gäbe, was man den allgemeinen Schlüssen von Lord Rayleigh*, Lummer und Reiche**, Mandelstam*** und v. Laue**** beifügen könnte. Nur ein Punkt der Theorie wird in einer Form angenommen, welche, unserer Meinung nach, nicht der Wirklichkeit entspricht.

Während nun allgemein anerkannt wird, daß das im Mikroskop gesehene Bild eines Präparats ein sekundäres ist (nach der Abbeschen Benennung), nimmt man an, daß, wenn das vom Kondensor projizierte Bild der Lichtquelle mit der Struktur des Präparats zusammenfällt, die Elemente desselben sozusagen selbstleuchtend werden; daß deren mikroskopisches Bild also demselben Typus angehören sollte wie das Bild der Sterne in einem Fernrohr.

Obgleich es nun nicht möglich gewesen ist, die ganze diesbezügliche Literatur durchzusehen, nehmen wir an, daß die heute bestehende Meinung so ist, denn sie wird in einem kürzlich erschienenen Aufsatz von

* Lord Rayleigh, On the theory of optical images, with special reference to the microscope. Phil. Mag. (5) **42**, 167—195, 1896.

** O. Lummer und F. Reiche, Die Lehre von der Bildentstehung im Mikroskop von Ernst Abbe. 108 S. Braunschweig 1910.

*** L. Mandelstam, Zur Abbeschen Theorie der mikroskopischen Bilderzeugung. Ann. d. Phys. (4) **35**, 881—897, 1911.

**** M. von Laue, Zur Theorie der optischen Abbildung. Ann. d. Phys. (4) **43**, 165, 1914.

Dr. C. Koristka* und in einem fast gleichzeitigen von Prof. F. Jentzsch** so vertreten. Wir halten es deshalb für ratsam, auf einige experimentelle und theoretische Befunde aufmerksam zu machen, aus welchen man folgern kann, daß auch in jenem Grenzfalle, wo das Bild genau mit der Ebene des Präparats zusammenfällt, dessen Bild in der gleichen Weise entsteht wie bei beliebiger Beleuchtung. Wir wollen die Frage vom theoretischen Standpunkt aus behandeln, indem wir von allen praktischen Komplikationen absehen, welche bisweilen, sowohl wegen der Aberrationen des Kondensors als auch wegen der Dicke des Präparats, verhindern, das Bild der Lichtquelle mit dem Präparat genau zusammenzubringen.

Um die Sache leichter zu machen und den in diesen Fällen üblichen Kriterien zu folgen, nehmen wir an, daß das Präparat ein ebenes, geradiniges und gleichlmäßig periodisches Gitter sei. Die Schlüsse, zu welchen wir in diesem Falle gelangen werden, können ohne weiteres auf den Fall einer beliebig unregelmäßigen Struktur angewandt werden.

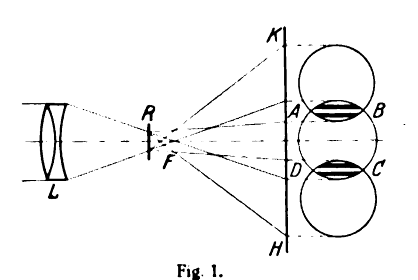


Fig. 1.

Wir müssen eine grundsätzliche Bemerkung vorausschicken: Wie allbekannt ist und wie übrigens gelegentlich*** hervorgehoben wurde, zerlegt ein in den Weg einer sphärischen, in einem Punkte F konvergierenden Welle gestelltes Gitter R letztere in mehrere gebeugte Wellen, von denen auf Fig. 1 nur diejenigen von nullter und von rechts- und linksseitig erster Ordnung wiedergegeben sind. Die gebeugten Wellen sind noch merklich sphärisch mit einer Winkelöffnung 2α, welche der Winkelöffnung der auf das Gitter einfallenden (im Falle der Fig. 1 vom Kondensor L kommenden) Welle gleich ist, und haben ihre Mittelpunkte in der durch F gehenden und zur optischen Achse (zu der auch das Gitter senkrecht gestellt ist) normal stehenden Ebene.

Werden die gebeugten Wellen nicht über ein gewisses, durch die Winkelöffnung 2α der einfallenden Welle bedingtes Maß abgelenkt, so

* C. Koristka, L'obbiettivo da microscopio. S. 11. Milano 1927.

** F. Jentzsch. Handbuch der Physik. Herausgegeben von Geiger und Scheel. Bd. XVIII, S. 270. Berlin, J. Springer, 1927.

*** V. Ronchi, La prova dei sistemi ottici. Herausgegeben von N. Zanichelli, Bologna 1925; derselbe, Sul comportamento e l' impiego delle frangie d' ombra nella prova dei sistemi ottici. Cim. (4) 7, 297, 1927.

interferieren sie in dem Bereich, wo sie sich durchdringen, und erzeugen so Interferenzstreifen, welche Schattenstreifen genannt werden. Sie stellen nämlich den Schatten des Gitters ebenso dar, wie im Sinne der Abbeschen Theorie die Interferenzstreifen in der zum Gitter konjugierten Ebene von einem optischen System abgebildet werden. Wenn wir die Frequenz (d. h. die Zahl der Gitterstriche in der Längeneinheit) m, die Zahl der Streifen pro Längeneinheit M, die Entfernung zwischen dem Gitter und Fy und die Entfernung zwischen F und der Auffangebene HK der Streifen x nennen, so gilt das einfache und allgemeine Gesetz:

$$M = \frac{m y}{x},$$

welches verschiedentlich bewiesen wurde *.

Man bewege nun das Gitter längs der Achse, sich selbst parallel, so daß y allmählich alle Werte zwischen $+y_0$ und $-y_0$, einschließlich

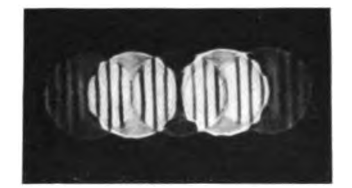




Fig. 1 a.

Null, annimmt. Man richte die Aufmerksamkeit auf den Schirm HK; man wird sehen, wie die Schattenstreifen sich erweitern, wenn sich der absolute Wert von y vermindert, und wie sie verschwinden, wenn y gleich Null ist oder zwischen $+\lambda/4\alpha^2$ und $-\lambda/4\alpha^2$ ** liegt; aber man wird immer die Lichtscheibchen sehen, welche von der unveränderten Anwesenheit der gebeugten Wellen zeugen, auch wenn das Gitter in seiner Ebene den Wellenmittelpunkt enthält (Fig. 1 a) ***.

---

* V. Ronchi, vgl. die beiden zitierten Aufsätze.

** Derselbe, l. c. S. 73.

*** Um zu beweisen, daß die Erzeugung der gebeugten Wellen besteht, sowohl wenn das Bild der Lichtquelle mit dem Gitter zusammenfällt, als auch wenn es nicht zusammenfällt, geben wir diese zwei, mit der Anordnung der Fig. 1 aufgenommenen Photographien der Schattenstreifen wieder (Fig. 1 a). Die Lichtquelle war ein dünner, durch monochromatisches Licht von der Wellenlänge $\lambda = 4750$ Å beleuchteter Spalt; ein Objektiv L von 30 cm Brennweite, 6 m vom Spalt entfernt, projizierte dessen Bild auf ein Gitter mit 500 auf Glas eingeschnittenen Strichen pro Zentimeter. Die obere Aufnahme zeigt die gebeugten Wellen und die Schattenstreifen, wenn die Entfernung zwischen dem Gitter und dem Bilde der Lichtquelle

Dem kann man nicht entgegenhalten, daß es sich um Komplikationen infolge von Unregelmäßigkeiten des Kondensors L handle: die Schattenstreifen bilden eine interferentielle Prüfung seiner Güte, und, sind sie gerade und gleich entfernt, liegen die Fehler und Aberrationen des Kondensors zweifellos unter der optisch bedingten Grenze. Ja, wir können sogar beifügen, daß die einzige Verschiedenheit in dem Vorgang des jetzt beschriebenen Versuches im Falle eines fehlerlosen Kondensors L und im Falle eines fehlerhaften oder mit Aberrationen behafteten in folgendem besteht: der erste liefert gerade und gleich entfernte Streifen, der zweite unregelmäßige Streifen.

Da es bekannt ist, daß der Vorgang der Bilderzeugung mit einem fehlerhaften Kondensor derjenige der Abbeschen Theorie ist (was übrigens augenscheinlich ist, da die Aberrationen verhindern, daß das Bild genau auf der Ebene des Gitters entstehe), so genügt diese letzte Bemerkung, um den Schluß zu ziehen, daß, auch im Falle eines optisch fehlerlosen Kondensors, der Vorgang der Bilderzeugung immer in der für Nichtselbstleuchter charakteristischen Weise erfolgt; mit beiden Kondensorarten hat man ja denselben Erzeugungsvorgang der gebeugten Wellen.

Um aber diese Gedanken genauer zu formulieren, müssen wir die Erscheinung eingehender betrachten. Erstens wurde der Grund dafür, warum sich die gebeugten Wellen bilden, auch wenn das ganze Licht der auf das Gitter einfallenden Welle auf einen einzigen Strich beschränkt scheint, so daß das Gitter nur aus einem einzigen spaltförmigen Strich bestehend angenommen wird, schon anderweitig hervorgehoben*: das Beugungsbild, ein reelles Bild der punktförmigen Lichtquelle, deckt nie einen einzigen dunklen oder hellen Strich des Gitters, solange es nicht so grobmaschig ist, daß es seinen Namen nicht mehr verdient. Die Beugungsringe, welche zum Teil mit den dem Zentrum des Beugungsscheibchens nächsten Gitterstrichen zusammenfallen, tragen zur Beugungswelle bei, im Gegensatz zu den Beugungserscheinungen, welche man bei einem einzigen, einem durchsichtigen Gitterstrich gleichen Spalt erwarten müßte.

---

3 mm betrug; die untere Aufnahme zeigt die gebeugten Wellen, wenn diese Entfernung Null ist. Die Schattenstreifen in der ersten Abbildung beweisen die Abwesenheit jeglicher Aberration; in der zweiten Aufnahme sind sie unsichtbar, weil sie unendlich breit sind. Für die Winkelöffnung hat man nun $\beta_1 = \alpha$.

* V. Ronchi, Sur la nature interférentielle des franges d'ombre dans l'essai des systèmes optiques. Rev. d'Opt. **5**, 441—449, 1926.

Es können jedoch Zweifel bestehen über die physikalische Bedeutung dieser Erwägungen, und man kann einwenden, daß es sich schließlich nur um Verschiedenheiten der Benennungen handelt, daß die Abbildung eines einzigen nicht selbstleuchtenden Striches schließlich aber ebenso erfolgt wie die eines einzigen selbstleuchtenden Striches: es ist in der Tat schwierig, über Welleninterferenz in einem einzigen punktförmigen Bildbereich zu sprechen.

Um zu beweisen, daß es sich nicht bloß um Ausdrücke, sondern um gut umschriebene physikalische Tatsachen handelt, setzen wir die Lösung eines anderen Problems voran.

Wenn man in der Anordnung der Fig. 1, oder in jeder anderen zur Beleuchtung eines Gitters und zur Erzeugung des Schattens oder des Bildes dienenden Anordnung, dasselbe Gitter in seiner Ebene quer zu den Strichen bewegt, so sieht man, daß, während die gebeugten Wellen keine wahrnehmbare Veränderung aufweisen, das Bild oder der Schatten des Gitters im Gesichtsfeld quer zur Streifenrichtung wandert. Wie kann sich das Interferenzbild verändern, wenn die interferierenden Wellen sich nicht merklich verändern?

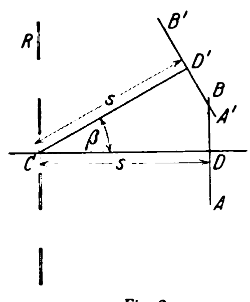


Fig. 2.

Die Antwort ist einfach: wenn sich das Gitter in der oben beschriebenen Weise bewegt, bleiben Intensität, Form und Richtung der gebeugten Wellen unverändert, aber deren Phase verändert sich.

Der Einfachheit halber wollen wir einen besonderen Fall hierzu erörtern, den man augenblicklich auf den allgemeinen Fall erweitern kann. Man habe ein Gitter R mit einer Frequenz m von einer ebenen und seiner Fläche parallelen Lichtwelle beleuchtet. In der Fig. 2 ist das Gitter, dessen Striche senkrecht zur Papierebene anzunehmen sind, im Schnitt dargestellt; C ist dann der Mittelpunkt eines durchsichtigen Striches; AB ein Teil der gebeugten Wellen nullter Ordnung, welcher von C um s entfernt ist; $A'B'$ sei eine gebeugte Welle k-ter Ordnung, die um $\beta = k\lambda m$ abgelenkt und wiederum um s von C entfernt ist. Die Wellenflächen AB und $A'B'$ haben augenscheinlich dieselbe Phase φ, und zwar

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{2\pi}{\lambda} s, \tag{1}$$

wo φ_0 die Phase des Punktes C im selben Augenblick ist. Nehmen wir an, daß die Gerade CD die Achse eines optischen Systems sei, welches das Gitter abbildet: in dem von diesem optischen System nach der

Gaußschen Theorie entworfenen Bildpunkt von C vereinigen sich die beiden zweckmäßig abgelenkten Wellen AB und $A'B'$, nachdem sie gleiche optische Weglängen durchlaufen haben: sie sind deshalb in Phase, und folglich müssen hier die vorhandenen Interferenzstreifen ein Intensitätsmaximum aufweisen, welches gerade das Bild des Mittelpunktes des durchsichtigen Gitterstriches darstellt.

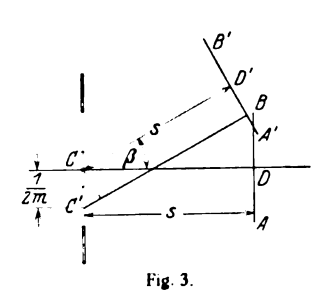


Fig. 3.

Bewegen wir nun diesen um eine gewisse, einer halben Periode gleiche Strecke CC' (Fig. 3), so daß der Punkt C der Fig. 2 sich in C' befindet, so ist C dann das Dunkelheitsmaximum eines undurchsichtigen Striches. Die Welle AB, noch um s vom Gitter entfernt, behält ihre [durch (1) gegebene] Phase φ unverändert bei, während die Welle $A'B'$, welche von C um s entfernt ist, nun eine Phase φ' vom Betrage

$$\varphi' = \varphi_0 + \frac{2\pi}{\lambda}\left(s + \frac{k\lambda m}{2m}\right),$$

d. h.

$$\varphi' = \varphi + k\pi \tag{2}$$

hat. Ist k ungerade, so ist die Welle $A'B'$ in umgekehrter Phase zur Welle AB, und im Bildpunkte hat man Dunkelheit. Wohl hat man, wenn k gerade ist, die gleiche Phase, aber die Wellen, welche hauptsächlich wirken, sind neben der von nullter Ordnung diejenigen erster Ordnung. Läßt man mittels einer der bekannten Anordnungen alle Wellen von gerader oder ungerader Ordnung wegfallen, so erreichen die übrigen den zu C konjugierten Punkt mit gleicher Phase und ergeben dort ein Intensitätsmaximum. In diesem Falle hat ja das Gitterbild bekanntlich eine Periode, welche halb so lang ist, als sie nach den geometrischen Gesetzen sein sollte; es ist deshalb augenscheinlich, daß, wenn man den Gegenstand um eine halbe Periode verschiebt, das Bild sich um eine ganze Periode verschieben muß.

Wird allgemein das Gitter um einen beliebigen Bruchteil f der Periode verschoben, so gilt $CC' = \frac{f}{m}$, und es ergibt sich

$$\varphi' = \varphi + 2kf\pi;$$

f kann eine beliebige ganze oder gebrochene Zahl sein.

Betrachten wir nun den Sonderfall, daß die einfallende Welle sphärisch ist und ihren Mittelpunkt C in der Ebene des Gitters hat. Durch Beugung

entstehen sphärische Wellen, deren Mittelpunkte gleichfalls in C liegen. Um nur die extremen Fälle zu betrachten, nehmen wir an, daß C der Mittelpunkt eines hellen Striches sei: die verschiedenen gebeugten Wellen befinden sich dann in gleicher Phase. Wenn ein optisches System die Beugungswellen ganz oder teilweise in dem zu C konjugierten Gaußschen Bildpunkt vereinigt, werden verschiedene Wellenelemente mit gleicher Phase interferieren, und wir werden ein Intensitätsmaximum erhalten. Daran änderte sich nichts, wenn C ein selbstleuchtender Punkt wäre, und man könnte zu dem Schluß kommen, daß sich tatsächlich das nichtselbstleuchtende Gitter wie ein selbstleuchtendes verhält, wenn die Lichtquelle in seiner Ebene abgebildet wird. Aber die Äquivalenz bleibt unhaltbar. wenn man genauer in das Problem eindringt. Denn wäre C selbstleuchtend, so würde von dort das Licht in sphärischen, gleich oder fast gleich intensiven Wellen ausgehen, wenigstens in dem Winkelbereich, der für alle Arten optischer Systeme in Frage kommt. Statt dessen ist die resultierende sphärische Welle, welche durch Vereinigung aller Beugungswellen entsteht, von komplizierter Beschaffenheit und mit der feineren Struktur des Gitters veränderlich; das Beugungsbild, welches von einer solchen Welle hervorgebracht wird, wenn man sie durch ein optisches System konvergieren läßt, ist folgerichtig sehr verschieden von dem gewöhnlichen Beugungsscheibchen; dessen Veränderungen geben, wenigstens teilweise die Einzelheiten der Gitterstriche wieder. Man betrachte die folgenden Spezialfälle:

1. Der Beugungswinkel $\beta_1 = \lambda m$ ist klein im Vergleich zur Öffnung 2α der einfallenden Welle; dieser Fall tritt ein, wenn ein Kondensor hoher Apertur ein Gitter von niedriger Frequenz beleuchtet. Dann ist das Beugungsbild, welches das Bild der Lichtquelle ist, sehr schmal und größtenteils in einem durchsichtigen Gitterstrich enthalten: die gebeugten Wellen überdecken sich sehr stark (Fig. 4), und das Ganze ist fast gleichmäßig, besonders im mittleren Teil: das Objektiv, das die Wellen aufnimmt, gibt ein Beugungsbild wieder, welches dem vom Kondensor erzeugten weitgehend gleicht; aber das ist natürlich, da hier in der Tat das Gitter kaum von Einfluß ist, und was man im Mikroskop sieht, ist tatsächlich ein zweites Bild der Lichtquelle.

2. Der Winkel β_1 ist im Vergleich zu 2α groß, wie wenn mit einem Kondensor von nicht großer Öffnung ein Gitter mit hoher Frequenz beleuchtet würde: die gebeugten Wellen sind dann wie in Fig. 5 schematisch dargestellt; obgleich sie alle Teile einer einzigen sphärischen Welle sind, ist die Wellenfläche gar nicht gleichmäßig, um so mehr, als die einzelnen

gebeugten Wellen gewöhnlich verschiedene Intensität haben. So ist das endgültige Beugungsbild gar nicht demjenigen ähnlich, welches vom Kondensor erzeugt wird, und es zeigt in seinem Innern einige dunkle Streifen, was sofort klar wird, wenn man sich der bekannten Wirkungsweise des Michelsonschen Sterninterferometers erinnert. Nun ist gerade unter dieser Voraussetzung das vom Kondensor erzeugte Beugungsbild viel größer als ein halber Gitterstrich $\left(\frac{1}{2m} = \frac{\lambda}{2\beta_1}\right)$; deshalb fallen einige Gitterstriche auch innerhalb des einzigen mittleren Scheibchens (mit dem Durchmesser $d = \frac{\lambda}{\alpha}$).

Betrachten wir nun den Fall, wo C der Mittelpunkt eines undurchsichtigen Gitterstriches ist. Wegen der Formel (2) sind die Wellen

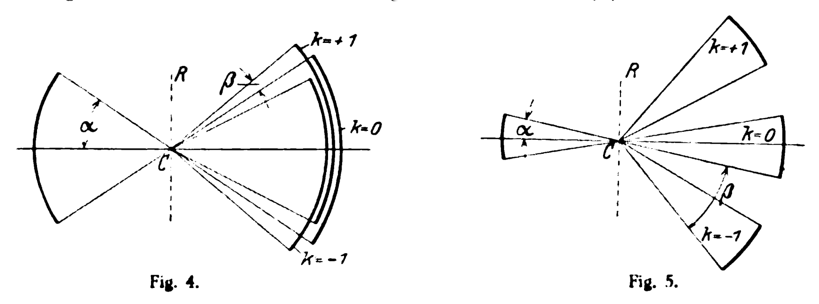


Fig. 4. Fig. 5.

erster Ordnung in gegensätzlicher Phase mit der Welle nullter Ordnung und mit denjenigen zweiter Ordnung. Nimmt sie ein Objektiv alle auf und läßt sie interferieren, so muß man im zu C konjugierten Punkte Dunkelheit haben. Es ist interessant, zu bemerken, daß man in diesem Falle, wo man gewöhnlich annimmt, daß das Licht nicht durchgeht, da es von dem undurchsichtigen Gitterstrich zurückgehalten wird, auch findet, daß die gebeugten Wellen einander teilweise überdecken, so daß sie sich größtenteils gegenseitig wegen des Phasenunterschiedes aufheben, wenn die Periode des Gitters im Vergleich zum Durchmesser des Beugungsbildes groß ist ($\beta_1 \ll 2\alpha$) und der dunkle Strich es größtenteils verdunkelt; im entgegengesetzten Falle ($\beta_1 \gg 2\alpha$) liegen die gebeugten Wellen weit auseinander und sind so intensiv, wie wenn der Mittelpunkt des Beugungsbildchens im Mittelpunkt eines durchsichtigen Gitterstriches liege.

Besonders interessant sind dann die Fälle $\beta_1 = 2\alpha$ und $\beta_1 = \alpha$. Im ersten Falle, wenn man die Werte der Intensitätsmaxima des vom Kondensor erzeugten Beugungsbildes längs eines Durchmessers beobachtet,

findet man, daß, wenn der Mittelpunkt dieses Bildes mit dem Mittelpunkt eines hellen Gitterstriches zusammenfällt, das Licht durch dieses zentrale Maximum geht, während alle anderen Maxima verdunkelt werden, und das Gegenteil geschieht, wenn das zentrale Maximum einem dunklen Gitterstrich entspricht. In Fig. 6 ist die Verteilung der Intensität in dem Beugungsbilde dargestellt, und darüber sind die Striche eines Gitters eingetragen, so daß die Gleichung $\beta_1 = 2\alpha$ erfüllt ist; Fig. 7 stellt die Verteilung der gebeugten Wellen in diesem Falle schematisch dar. Wenn das zentrale Maximum hell und die anderen dunkel sind, bilden die gebeugten Wellen eine einzige halbkugelige, ununterbrochene Welle, wenngleich mit ungleichmäßiger Intensitätsverteilung. Das ist sehr natürlich, denn dieser Fall nähert sich tatsächlich sehr demjenigen eines Spaltes von $1/2\,m$ Breite, der vor das zentrale Maximum gestellt ist. Ein Objektiv, das diese ganze Welle aufnehmen könnte, würde ein sehr genaues Bild des einzigen beleuchteten Halbstriches wiedergeben.

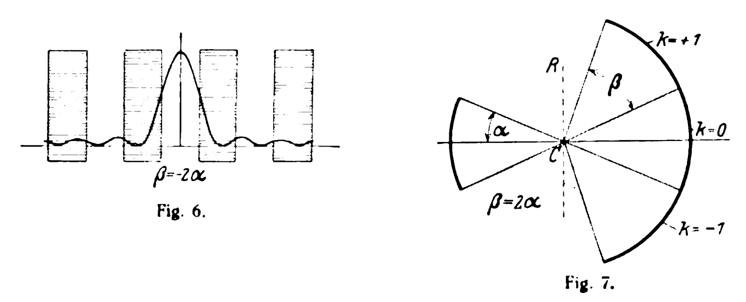


Fig. 6.

Fig. 7.

Wenn aber das zentrale Maximum hinter einem dunklen Gitterstrich liegt, so sind alle sekundären Maxima erhellt, und die gebeugten Wellen bilden wieder eine einzige ununterbrochene Halbkugel, ohne Überlagerungen oder Unterbrechungen, aber benachbarte Teile sind phasenverschieden. Deshalb bildet sich im Mittelpunkt des von einem diese ganze Welle aufnehmenden Objektiv erzeugten Beugungsbildes ein Intensitätsminimum, welches das Bild des dunklen Striches, welches das zentrale Maximum des vom Kondensor erzeugten Beugungsbildes bedeckt, darstellt. Ein solch periodisches Aussehen der Beugungswellenfläche läßt im endgültigen Beugungsbild eine Reihe von sekundären Maxima voraussehen, welche treue Abbilder der verschiedenen nichtselbstleuchtenden durchsichtigen Gitterstriche sind.

Der Fall, wo $\beta_1 = \alpha$, ist deswegen charakteristisch, weil die gebeugten Wellen zur Hälfte die benachbarten überdecken (Fig. 8); deswegen sind sie entweder alle in gleicher Phase, wenn das zentrale

Maximum des Beugungsbildes mit einem durchsichtigen Gitterstrich zusammenfällt und die Welle intensiv ist, oder das Gitter ist um eine halbe Periode verschoben, die gebeugten Wellen sind in gegensätzlicher Phase zu den benachbarten, dann ist das Ganze fast ausgelöscht und würde es gänzlich sein, wenn die verschiedenen Wellen gleiche Intensität hätten. Aber in diesen Fällen ist auch das ganze Beugungsbild fast von den dunklen Gitterstrichen verhüllt. Das Bild ist wiederum eine treue Wiedergabe des Gegenstandes.

Es ist nun sogleich augenscheinlich, daß die Ähnlichkeit des Bildes mit dem Gegenstande hauptsächlich davon abhängt, daß das Objektiv des Mikroskops die vom Gitter abgebeugten Wellen aufnimmt und eintreten läßt.

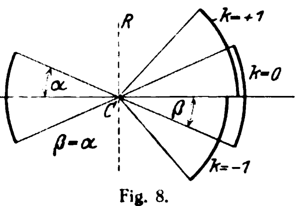


Fig. 8.

Aber wir können unseren Beweis noch weiter führen; wenn man zweckentsprechend einige gebeugte Wellen auffängt, kann man falsche Bilder erzeugen, wie es in den bekannten Abbeschen Versuchen geschieht. In einigen Fällen, und zwar wenn $\beta_1 < 2\alpha$ ist, ist es nicht möglich, Wellen nach Wahl aufzufangen, da sie einander derart überdecken, daß sie nicht zu trennen sind; ist aber $\beta_1 \geqq 2\alpha$, so kann man mit zweckmäßigen Diaphragmen z. B. die Wellen erster Ordnung beseitigen, dann wird die Periode des Gitterbildes auf die Hälfte herabgesetzt. Da es nicht leicht sein würde, in einem von einem einzigen Striche begrenzten oder um weniges größeren Felde zu beobachten, kann man einfacher so verfahren, daß man den Gegenstand rechtwinklig zu den Strichen in seiner Ebene verschiebt. Mittels der Formel (2) ergibt sich sofort, daß einer Verschiebung um eine Periode des Gegenstandes ein Durchgang von zwei Perioden im Bilde entsprechen muß.

Das alles scheint uns hinreichend zu beweisen, daß, auch wenn die Lichtquelle genau in der Ebene des beobachteten Präparats abgebildet wird, dieses sich wie ein nicht selbstleuchtendes, nie aber wie ein selbstleuchtendes Objekt verhält.

Bemerkungen zur Arbeit von Cabannes „La répartition de l'énergie sur les ondes élastiques thermiques au sein d'un fluide et la diffusion de la lumière par les liquides".

Von **Gr. Landsberg** in Moskau.

(Eingegangen am 29. November 1927.)

Der von Cabannes kürzlich unternommene Versuch, bei Untersuchung des zerstreuten Lichtes im sichtbaren Gebiet eine quantentheoretische Korrektion einzuführen, wird diskutiert.

1. Um den Widerspruch zu klären, der sich bei der Bestimmung des Wertes von N (Avogadrosche Zahl) aus der molekularen Lichtzerstreuung in Flüssigkeiten ergab, versuchte Cabannes* bei der Berechnung der Intensität des zerstreuten Lichtes statt des klassischen Ausdrucks für die Energie der akustischen Wellen den quantentheoretischen einzuführen. Dabei nimmt Cabannes an, daß die zerstreute Lichtintensität der vollen Energie des akustischen Spektrums proportional ist. Für diese volle Energie bekommt er

$$E = 2\pi \int\limits_0^{\nu_{\max}} \frac{\nu^3}{a^3} \cdot \frac{h\,d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = 3\,NkT\left(1 - \frac{3}{8}\,\frac{h\nu_{\max}}{kT}\right),$$

wo a die Geschwindigkeit der akustischen Wellen, N die Zahl von Avogadro und $\nu_{\max}$ die maximale Frequenz des akustischen Spektrums bedeuten. Nach Debye** ist $\nu_{\max} = a\sqrt[3]{\frac{9\,N}{4\pi V}}$, wo V das Molvolumen ist. Die Auswertung des Integrals kann man angenähert durchführen, weil $\frac{h\nu}{kT}$ verhältnismäßig klein ist. Dadurch gelangt Cabannes zu einer neuen Formel für die Intensität des zerstreuten Lichtes, welche sich von der gewöhnlichen durch den Faktor $\left(1 - \frac{3}{8}\,\frac{h\nu_{\max}}{kT}\right)$ unterscheidet. Da bei Gasen $\nu_{\max}$ klein ist, bekommt man mit der neuen Formel aus experimentellen Daten denselben Wert von N, wie mit der alten. Für die Flüssigkeiten aber (Cabannes wendet seine Formel auf Wasser und Benzol an) wird die Korrektion ziemlich groß (25% und 13% für die betrachteten Fälle) und die neubestimmten Werte für N sind entsprechend

* J. Cabannes, C. R. **184**, 679, 1927.
** P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789, 1912.

$N = 6{,}15 \cdot 10^{23}$ und $N = 6{,}70 \cdot 10^{23}$. Die Übereinstimmung mit dem richtigen Wert von N wird dabei bedeutend besser als im Falle der alten Formel ($8{,}2 \cdot 10^{23}$ und $7{,}8 \cdot 10^{23}$).

Mir scheint aber, daß diese Korrektion von Cabannes auf einem Mißverständnis beruht. Abgesehen von der Frage, inwieweit die obigen Überlegungen sich überhaupt auf Flüssigkeiten und Gase anwenden lassen, sind nicht alle akustischen Wellen für die Zerstreuung des Lichtes maßgebend, sondern nur diejenigen, deren Wellenlänge in einem bestimmten Verhältnis zur Wellenlänge des zerstreuten Lichtes steht. Für das sichtbare Licht kommen nur diejenigen akustischen Wellen in Frage, deren Frequenz ν nicht größer als 10^{10} ist; bei einer solchen Frequenz aber ist noch der Unterschied zwischen klassischen und quantentheoretischen Berechnungen der Energie ganz belanglos, worauf schon mehrmals hingewiesen wurde*.

2. Nach den Brillouinschen Formeln** kann man diese Berechnung mühelos durchführen. Es sei das einfallende Licht in der Ebene, welche den einfallenden Strahl und den Opaleszenzstrahl enthält, polarisiert; für die Intensität des in einer zu dem einfallenden Strahle senkrechten Richtung zerstreuten Lichtes bekommen wir den Ausdruck:

$$J_0(\lambda) \cdot d\lambda = M \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cdot \frac{J(\lambda) \cdot d\lambda}{\lambda^4}, \tag{1}$$

wo in M alle von λ unabhängigen Größen eingehen. $J(\lambda)$ bedeutet die Intensität des einfallenden Lichtes, als Funktion der Wellenlänge λ, und ν die Frequenz der akustischen Welle, welche die Zerstreuung des monochromatischen Lichtes von der Wellenlänge λ bedingt. Für die senkrechte Beobachtungsrichtung müssen ν und λ, wie es die einfachen, auf der Diffraktiontheorie begründeten Überlegungen zeigen***, in folgender Weise zusammenhängen:

$$\nu = \frac{2a\sqrt{\varepsilon}}{\lambda} \cdot \sin\frac{\pi}{4} \,. \tag{2}$$

Hier bedeuten: a die Geschwindigkeit der akustischen Wellen, ε die Dielektrizitätskonstante des Mediums, λ die Wellenlänge des Lichtes im Vakuum.

---

* A. Einstein, Ann. d. Phys. **33**, 1283, 1910; L. Mandelstam, Ann. d. Phys. **41**, 611, 1913; L. Brillouin, Ann. de phys. **17**, 112, 1922.

** L. Brillouin, l. c.

*** L. Brillouin, l. c. § 6.



Um die volle Intensität bei der Zerstreuung des weißen Lichtes zu berechnen, müssen wir in Ausdruck (1) über alle λ integrieren. Dabei ist zu berücksichtigen, daß $J(\lambda)$ für kleine λ rasch bis auf Null fällt. Bei den Bedingungen des Cabannesschen Experiments (Sonnenlicht) fehlen die kurzen ultravioletten Wellen vollständig. Ebenso spielen auch diejenigen Wellen, deren $\lambda > 8 \cdot 10^{-5}$ ist, in den betrachteten Untersuchungen keine Rolle. Als Integrationsgrenzen können also $\lambda_1 = 3 \cdot 10^{-5}$ und $\lambda_2 = 8 \cdot 10^{-5}$ genommen werden; für die gesuchte Intensität bekommen wir dann:

$$\int J_0(\lambda) \cdot d\lambda = M \int\limits_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cdot \frac{J(\lambda) \cdot d\lambda}{\lambda^4}. \tag{3}$$

Nach dem Mittelwertsatz folgt

$$\int J_0(\lambda) \cdot d\lambda = M \cdot \overline{\left\{ \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right\}} \cdot \int\limits_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{J(\lambda) \cdot d\lambda}{\lambda^4},$$

wo $\overline{\{\quad\}}$ den Mittelwert von $\{\quad\}$ bedeutet. Dieser Mittelwert liegt zwischen den Grenzen

$$kT \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{h\nu_1}{kT} \right\} > \overline{\{\quad\}} > kT \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{h\nu_2}{kT} \right\},$$

falls die Glieder $\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2$ usw. fortgelassen werden (ein Fehler von der Ordnung 10^{-6}).

Bei der Gültigkeit des Äquipartitionsgesetzes sollte der Ausdruck $\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ durch kT ersetzt werden. Wir sehen also, daß der quantentheoretische Korrektionsfaktor zwischen 1 und $\left(1 - \frac{1}{2} \frac{h\nu_1}{kT}\right)$ liegt, wo ν_1 den Wert von ν bedeutet, welcher dem $\lambda = \lambda_1$ entspricht. Für die betrachteten Fälle ($\lambda_1 = 3 \cdot 10^{-5}$ cm; $a = 1{,}5 \cdot 10^5$ cm/sec; $\sqrt{\varepsilon} = 1{,}5$) ist $\nu_1 = 10^{10}$ (siehe 2) und der gesuchte Faktor wird $(1 - 0{,}65 \cdot 10^{-3})$. Wie vorauszusehen war, ist diese Korrektion geringer als 1 ‰, hat also gar keine Bedeutung.

Moskau, Inst. für theoret. Physik der 1. Universität, 15. Nov. 1927.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Piezoelektrische Erregung von Dehnungs-, Biegungs- und Drillungsschwingungen bei Quarzstäben.

Von **E. Giebe** und **A. Scheibe.**

Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Dezember 1927.)

Es werden die Versuchsbedingungen beschrieben, unter welchen mittels elektrischer Wechselfelder durch den reziproken Piezoeffekt Dehnungs-, Biegungs- und Drillungsschwingungen von Quarzstäben verschiedener Orientierung gegen die Kristallachsen erregt werden können. Die Verteilung der durch den direkten Piezoeffekt in den schwingenden Stäben entstehenden piezoelektrischen Ladungen über den Querschnitt und über die Länge der Stäbe wird nach der früher von den Verfassern angegebenen Methode durch Glimmlicht im gasverdünnten Raum sichtbar gemacht und an Hand von photographischen Aufnahmen erläutert. Die experimentellen Ergebnisse werden mit Hilfe der mathematischen Theorie der Piezoelektrizität von W. Voigt gedeutet.

1. Einleitung. Hochfrequente elastische Schwingungen von piezoelektrischen Kristallen, besonders des Quarzes, haben in den letzten Jahren sowohl für physikalische Untersuchungen als auch in der Technik vielfach Anwendung gefunden. Durch elektrische Wechselfelder lassen sich vermöge des reziproken Piezoeffektes elastische Schwingungen von Stäben oder Platten aus Quarz bis zu sehr hohen Frequenzen (Größenordnung 10^7 Hz) in einfacher Weise erregen und auf Flüssigkeiten oder Gase übertragen, sie zeichnen sich durch außerordentlich geringe Dämpfung aus und können deshalb bei geringer Anregungsenergie durch Resonanz große Amplituden erreichen.

Stäbe oder Platten aus Quarz sind sehr selektive Resonatoren und stellen, in ihren elastischen Eigenfrequenzen angeregt, äußerst präzise Frequenznormale dar, die zeitlich unveränderlich und wenig von der Temperatur abhängig sind. Sie entsprechen, sei es als Resonatoren oder in Verbindung mit Elektronenröhren als sogenannte Oszillatoren, dem in den letzten Jahren dringend hervorgetretenen Bedürfnis nach genauer und dabei einfacher Frequenzmessung oder Frequenzsteuerung von Röhrensendern in vorzüglicher Weise.

Bisher sind bei allen piezoelektrischen Resonatoren und Oszillatoren ausschließlich longitudinale Schwingungen (Dehnungsschwingungen) benutzt. Im folgenden wird gezeigt werden, auf welche Weise sich auch transversale und Torsionsschwingungen (Biegungs- und Drillungs-

schwingungen) piezoelektrisch anregen lassen. Dabei ergaben sich Aufschlüsse über die mit elastischen Schwingungen von Quarzstäben verknüpften piezoelektrischen Phänomene und über die Gesetze der hochfrequenten Eigenschwingungen. Auch für die praktische Meßtechnik dürften transversale und Torsionsschwingungen von Nutzen sein, u. a. deshalb, weil der Frequenzbereich, in welchem piezoelektrische Resonatoren als Frequenznormale Anwendung finden können, durch Benutzung dieser beiden Schwingungsarten erheblich erweitert wird.

2. Orientierung der Quarzstäbe zu den Kristallachsen. Die Untersuchungen sind hauptsächlich an Quarzstäben mit rechteckigem oder quadratischem Querschnitt ausgeführt. Die Orientierung der Kanten dieser rechtwinkligen Parallelepipede beziehen wir auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem, dessen Lage in bezug auf die Kristallachsen die folgende ist: Fig. 1 stelle einen senkrecht zur Haupt- oder optischen Achse eines hexagonalen Bergkristallprismas gelegten Querschnitt dar. Wir bezeichnen die optische Achse des Kristalls als Z-Achse unseres Koordinatensystems, eine der drei um 120° gegeneinander versetzten Neben- oder elektrischen Achsen, die durch die Ecken des Sechseckes laufen, als X-Achse, oder besser gesagt, die Richtungen dieser beiden Kristallachsen als Z- bzw. X-Richtung. Die dritte Achse unseres Systems, die Y-Achse, steht senkrecht auf den beiden anderen Achsen. Die Kanten der untersuchten Stäbe liefen stets parallel zu den Koordinatenachsen, die Stablänge oder Stabachse lag stets senkrecht zur Z-Achse und fiel entweder in die Richtung der Y- oder in die der X-Achse. Wir bezeichnen diese beiden Stabachsenlagen im folgenden als Orientierung I bzw. II. Bisher wurde in der Regel bei stabförmigen Resonatoren die Orientierung I benutzt. Die Abmessungen der Stäbe in Richtung der drei Koordinatenachsen bezeichnen wir mit x, y, z; die Querdimensionen waren meist klein gegenüber der Stablänge, z. B. $x = 1{,}5$, $y = 80$, $z = 3$ mm, doch wurden die Untersuchungen bis zu sehr hohen Oberschwingungen ausgeführt, bei denen die Halbwellenlängen der erzeugten stehenden elastischen Welle von gleicher Größenordnung wie die Querdimensionen des Stabes waren.

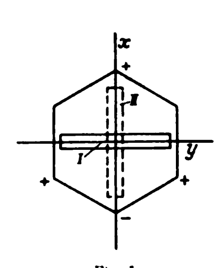


Fig. 1. Orientierung der Quarzstäbe zu den Kristallachsen.

Neben Stäben der beschriebenen Art wurde auch ein solcher mit kreisförmigem Querschnitt (Durchmesser 3 mm) der Stabachsenorientierung II untersucht.

3. Der Piezoeffekt bei Schwingungen. Raumladungen. Bei statischen Deformationen besteht der Piezoeffekt bekanntlich in folgendem: Komprimiert man einen Quarzstab in der Orientierung I oder II, etwa durch Aufsetzen von Gewichten, in Richtung der X- oder der Y-Achse, so treten auf den beiden zur X-Achse senkrechten Stabebenen entgegengesetzt gleiche Flächenladungen in gleichmäßiger Verteilung auf. Läßt man umgekehrt ein homogenes elektrisches Feld in Richtung der X-Achse auf den Stab einwirken, so tritt eine Kontraktion (oder Dilatation) in der X-Richtung und eine Dilatation (oder Kontraktion) in der Y-Richtung ein. Beide Wirkungen unterscheidet man als direkten und reziproken Piezoeffekt. Drucke bzw. elektrische Felder in Richtung der optischen Achse haben keine elektrische bzw. deformierende Wirkung. Bei den ungleichförmigen Deformationen, wie sie mit Schwingungen verknüpft sind, ändert sich die Größe der Deformation außer mit der Zeit auch von Ort zu Ort, demgemäß auch die Ladung je Flächeneinheit, und zwar, wie die Deformationen, nach dem Sinusgesetz. Außerdem treten aber bei ungleichförmigen Deformationen, wie durch die folgenden Versuche experimentell erwiesen wird, neben Flächenladungen auch Raumladungen auf. Die Entstehungsweise solcher Raumladungen mag durch folgende Überlegungen anschaulich gemacht werden. Ein Quarzstab der Orientierung II, bei der also die elektrische Achse in die Stabachse fällt, werde in seiner longitudinalen Grundschwingung erregt. auf welche Weise dies geschehen kann, wird in Abschnitt 6 erläutert Wir denken uns den Stab durch senkrecht zur Stabachse ausgeführte Schnitte in eine große Anzahl Scheiben der Dicke dx geteilt und wählen dx so klein, daß längs dx die Deformation als konstant angesehen werden kann. Der in der Stabmitte, also im Deformationsbauch befindlichen Scheibe geben wir die Nummer 0 und numerieren die in der positiven bzw. negativen Richtung folgenden Scheiben fortlaufend mit $+1$, $+2$ ... bzw. -1, -2 ... Für jede der Scheiben ist dann die Deformation eine andere, sie ändert sich vom Maximum an der mittelsten Scheibe bis auf 0 an den beiden Endscheiben nach dem Sinusgesetz; entsprechend ändert sich die Größe der Ladungen, die wie bei statischen Deformationen auf den beiden zur X-Achse senkrechten Flächen entstehen würden, wenn jede Scheibe für sich deformiert würde. Die nach der positiven bzw. negativen X-Richtung gelegenen Flächen der Scheiben mögen die Ladungen $+e_0$, $+e_1$, $+e_2$ ... bzw. $-e_0$, $-e_1$, $-e_2$ ... erhalten, wobei also $\pm e_0 > \pm e_1 > \pm e_2$ ... ist. Im wirklichen, d. h. unzerschnittenen Stab liegen nun die entgegengesetzt geladenen Flächen der gedachten

Scheiben unmittelbar aufeinander, die Ladungen $\pm e_0$, $\pm e_1$, $\pm e_2$ ... einer Scheibe können daher durch die Ladungen $\mp e_1$, $\mp e_2$, $\mp e_3$ der nächstfolgenden Scheiben, weil diese letzteren Ladungen kleiner sind, nicht vollständig kompensiert werden, so daß an den Berührungsflächen der aufeinanderfolgenden Scheiben 0, + 1, + 2 usw. bzw. 0, — 1, — 2 usw. ein Überschuß von positiver bzw. negativer Ladung übrigbleibt. Der Überschuß wird um so größer, je größer der Unterschied in der Deformation benachbarter Scheiben ist, nimmt also von der Stabmitte nach den Stabenden hin zu, wo der Deformationsunterschied benachbarter Scheiben am größten ist. Da die Begrenzungsflächen der gedachten Scheiben im Stabinnern liegen, so resultieren für jedes Volumenelement des Stabes Ladungen, „Raumladungen", die sich, bei unendlich kleiner Scheibendicke, stetig längs des Stabes nach dem Sinusgesetz ändern. Sie sind also bedingt durch die Änderung der Deformation längs des Stabes und erreichen ihr Maximum, wo die Deformation ihr Minimum hat, d. h. sind um $^1/_4$ Wellenlänge gegenüber der Deformation verschoben. Die in Abschnitt 6 näher zu besprechenden Photographien lassen deutlich die Raumladungen erkennen.

In der mathematischen Theorie der Piezoelektrizität von Voigt* werden nur statische Deformationen behandelt, doch lassen sich aus derselben die mit Schwingungen verknüpften piezoelektrischen Phänomene qualitativ ableiten. Bei statischen Dehnungen in Richtung der Stabachse sind nur die in diese fallenden elastischen Spannungskomponenten, also Y_y bzw. X_x bei Stäben I bzw. II von Null verschieden. Von den drei Komponenten der elektrischen Polarisation ist beim Quarz P_z stets, im vorliegenden Fall auch P_y gleich Null**. Die Komponente P_x wird für unsere beiden Staborientierungen I und II

$$(P_x)_{\mathrm{I}} = d_{11} Y_y, \tag{1}$$

$$(P_x)_{\mathrm{II}} = -d_{11} X_x. \tag{2}$$

wo d_{11} den einen der beiden piezoelektrischen Moduln (d_{11} und d_{14}) des Quarzes bedeutet.

Die Dichte σ der Oberflächenladungen und die der Raumladungen ϱ sind

$$\sigma_x = P_x \cos\varphi, \tag{3}$$

$$\varrho = -\frac{\partial P_x}{\partial x}, \tag{4}$$

* W. Voigt, Lehrb. d. Kristallphysik, Leipzig und Berlin, 1910; im folgenden l. c. zitiert.

** W. Voigt, l. c. S. 859.

wenn φ den Winkel zwischen Polarisation P_x und äußerer Flächennormale bezeichnet. Die Begrenzungsflächen unserer Stäbe stehen senkrecht auf den Koordinatenachsen und haben, wenn wir den Koordinatenanfangspunkt in den Mittelpunkt der Stabachse legen, die Koordinaten $\pm x_s$, $\pm y_s$, $\pm z_s$. Im statischen Fall erhalten wir also auf den zur X-Achse senkrechten Flächen für die Oberflächenladungen bei den beiden Stabsorten

$$(\sigma_x)_{\rm I} = \pm d_{11} Y_y, \tag{5}$$

$$(\sigma_x)_{\rm II} = \mp d_{11} X_x, \tag{6}$$

also für Stäbe II nur auf den kleinen Stirnflächen Ladungen und längs des Stabes keine Ladungen.

Bei Dehnungsschwingungen sind die Spannungskomponenten Y_y, X_x im Querschnitt konstant, ändern sich aber längs des Stabes. Wir haben an Stelle von Y_y bzw. X_x zu setzen:

$$Y_y = A \cos \frac{k \pi y}{2 y_s} \quad \text{bzw.} \quad X_x = A \cos \frac{k \pi x}{2 x_s} \quad (k = 1, 3, 5 \ldots), \tag{7}$$

wobei für geradzahlige Oberschwingungen ($k = 2, 4, 6 \ldots$) an die Stelle des cos der sin tritt.

Man erhält somit auf den beiden Flächen $\pm x_s$ unserer Stäbe I entgegengesetzt gleiche Oberflächenladungen:

$$(\sigma_x)_{\rm I} = \pm d_{11} A \cos \frac{k \pi y}{2 y_s}, \tag{8}$$

deren Dichte sich in gleicher Weise wie die elastische Spannung ändert; aber keine Raumladungen aus (4), da Y_y über den Querschnitt konstant, also unabhängig von x ist.

Für Stäbe der Orientierung II wird

$$(\sigma_x)_{\rm II} = \mp d_{11} A \cos \frac{k \pi x}{2 x_s} = 0. \tag{9}$$

Es entstehen bei Schwingungen überhaupt keine Oberflächenladungen, denn an den Stirnflächen des Stabes ($x = \pm x_s$), wo im statischen Fall Ladungen vorhanden sind, wird der cos in (9) zu Null. Dagegen ergibt sich für die Raumladung aus (2), (4) und (7)

$$\varrho = - d_{11} A \frac{k \pi}{2 x_s} \sin \frac{k \pi x}{2 x_s}. \tag{10}$$

Darin ist das Resultat, das zu Anfang dieses Abschnittes auf andere Weise erläutert wurde, enthalten, daß nämlich die Raumladungen ihr Maximum da erreichen, wo die elastischen Spannungen ihr Minimum haben.



Die in Abschnitt 6 wiedergegebenen Photographien geben ein unmittelbares Bild der geschilderten Verhältnisse.

4. Methoden zur Feststellung der Resonanz zwischen elektrischen und elastischen Schwingungen. Um durch den reziproken Piezoeffekt elastische Schwingungen von merkbarer Amplitude zu erzwingen, muß man die Frequenz des erregenden Wechselfeldes gleich einer der elastischen Eigenfrequenzen des Kristallstabes machen, also Resonanz herstellen. Alle Methoden zur Feststellung der Resonanz beruhen darauf, daß durch die Deformationen, welche der primär durch den reziproken Piezoeffekt zu Schwingungen angeregte Kristall erleidet, sekundär vermöge des direkten Piezoeffekts Ladungen entstehen. Diese Ladungen, deren Maximalwert den Resonanzpunkt angibt, können auf verschiedene Weise beobachtbar gemacht werden; bei den vorliegenden Versuchen sind die beiden folgenden Methoden a) und b) angewandt. Die elektrische Schaltung ist in beiden Fällen die gleiche. Die das elektrische Feld im Kristall erzeugenden Elektroden werden an eine aus zwei Spulen bestehende Selbstinduktion angeschlossen, deren Größe der jeweiligen Frequenz einigermaßen angepaßt ist. Die eine Spule wird mit einem Röhrensender regelbarer Frequenz gekoppelt, die zweite mit einem Detektorkreis, der Lautverstärker und Telephon enthält.

a) Akustische Methode nach Cady*. Ändert man die Senderfrequenz (nicht allmählich, sondern schnell) in der Nähe der Resonanz zwischen elektrischen und elastischen Schwingungen, so hört man im Telephon, wenn man den Resonanzpunkt überschreitet, einen kurz anklingenden Schwebungston. Die elektrischen Schwingungen, die durch die sekundären piezoelektrischen Ladungen des mit seiner Eigenfrequenz ausschwingenden Quarzes erzeugt werden, überlagern sich dabei mit den elektrischen Schwingungen des Röhrensenders und interferieren, da beide Schwingungen verschiedene Frequenz haben. Die Methode ist für das Auffinden der Resonanz vorzüglich, zur genauen Einstellung weniger geeignet und gestattet nicht die Ordnungszahl der Schwingung und die Schwingungsart (ob longitudinale, transversale oder Torsionsschwingung) zu erkennen.

b) Optische Methode von Giebe und Scheibe**. Der Piezoquarz wird mit seinen Elektroden im Vakuum von einigen zehntel bis zu einigen Millimetern Gasdruck angeordnet. Die sekundären piezo-

* W. G. Cady, Proc. Inst. Rad. Eng. **10**, 83, 1922.
** E. Giebe und A. Scheibe, ZS. f. Phys. **33**, 335, 1925.

elektrischen Ladungen erzeugen dann leuchtende Glimmentladungen, wenn die elastischen Schwingungen bei Resonanz mit den elektrischen eine große Amplitude erreichen. Man stellt mit großer Genauigkeit auf die maximale Leuchtstärke oder noch besser auf die Mitte des Frequenzintervalls ein, innerhalb dessen das Leuchten bestehen bleibt. Der große Vorzug dieser Methode besteht darin, daß man aus dem Aussehen der Leuchtfiguren die Art und die Ordnungszahl der erregten Schwingung unmittelbar ablesen kann. Aus diesem Grunde war die Methode das wesentlichste Hilfsmittel für die vorliegenden Untersuchungen, ohne dieselbe wäre es sehr mühsam gewesen oder kaum gelungen, das elastische Spektrum der zahlreichen Eigenschwingungen eines Quarzstabes mit Sicherheit zu entwirren. Diese „leuchtenden, piezoelektrischen Resonatoren" sind ferner deshalb besonders bequem als Frequenznormale, weil keine Meßinstrumente zur Beobachtung und keine anderweitigen Hilfsmittel, Verstärker, Heiz- und Anodenbatterien, wie bei piezoelektrischen Oszillatoren, erforderlich sind.

Über experimentelle Einzelheiten bei der Anwendung beider Methoden vgl. den späteren Abschnitt 13.

5. Allgemeine Grundsätze für die piezoelektrische Anregung der drei Schwingungsarten. Zum Verständnis der Anregungsbedingungen, die für die drei Schwingungsarten und für beide Staborientierungen I und II in den Abschnitten 6 bis 11 einzeln erläutert werden sollen, ist zu beachten, daß zur Anregung von Dehnungs- und Biegungsschwingungen nur die in die Richtung der elektrischen (X-) Achse fallenden Komponenten der einen Quarzkristall durchsetzenden elektrischen Felder in Betracht kommen. Die bei Torsionsschwingungen wirksamen Feldkomponenten werden in Abschnitt 9 bis 11 besprochen. Am einfachsten ist die Erregung longitudinaler Schwingungen, weil man hier ein zwischen zwei Kondensatorplatten oder Elektroden verlaufendes homogenes oder doch nahezu homogenes elektrisches Wechselfeld auf den Stab in der X-Richtung einwirken lassen kann. Zur Erregung von transversalen und Torsionsschwingungen hingegen muß man inhomogene Wechselfelder anwenden. Die Elektroden, an welche die felderzeugende Wechselspannung gelegt wird, sind dann so anzuordnen, daß im Kristall ein bezüglich Stärke oder Richtung oder in beiden Beziehungen örtlich sich änderndes elektrisches Wechselfeld entsteht, dessen Ungleichförmigkeit je nach Schwingungstyp und Staborientierung von ganz bestimmter Art sein muß. Zur Erzeugung von Feldern dieser Art braucht man im allgemeinen mehr als zwei Elektroden; dadurch werden die Anordnungen

bei transversalen und Torsionsschwingungen etwas komplizierter als bei longitudinalen. Damit aus den periodischen Biegungen oder Drillungen Schwingungen von merklicher Amplitude entstehen, muß man natürlich, entsprechend wie bei den Dehnungsschwingungen, die Frequenz der erregenden Wechselspannung gleich einer der transversalen oder Torsionseigenschwingungen des Kristallstabes machen, also Resonanz herstellen, so daß sich längs des Stabes stehende elastische Wellen ausbilden. Diese Resonanzabstimmung wird im folgenden immer stillschweigend vorausgesetzt.

Die in den Fig. 2, 8, 11, 15, 19 skizzierten Anordnungen beziehen sich auf Quarzstäbe der in Abschnitt 2 angegebenen Form und Orientierung. Für die transversalen Schwingungen kommen bei rechteckigem Stabquerschnitt drei verschiedene Schwingungsrichtungen, nämlich die Richtungen der drei Koordinatenachsen in Betracht. Für die drei Schwingungsarten und die beiden Staborientierungen ergeben sich so im ganzen acht verschiedene Anordnungen, von denen jede in den Figuren in Aufsicht (Buchstabe *a*) und Schnitt (Buchstabe *b*) dargestellt ist. Die für die beiden Staborientierungen I und II bei gleicher Schwingungsart benutzten Anordnungen sind untereinandergesetzt. Die Richtung der Koordinatenachsen ist jeweils daneben eingezeichnet. Die mit dem gleichen Polaritätszeichen + oder — versehenen Anregungselektroden E_1, E_2, E_3, E_4 sind miteinander und mit dem einen bzw. anderen Pol der Wechselspannung verbunden zu denken. Ferner ist der Verlauf der elektrischen Feldlinien im Quarz Q andeutungsweise eingezeichnet. Pfeile an den Feldlinien geben die Richtung der wirksamen Feldkomponenten an.

Die verschiedene Richtung der den Stabquerschnitt senkrecht durchsetzenden elektrischen Feldlinien (Schnitte *b* der Fig. 2, 8, 11, 19) ist durch die Zeichen + und — gekennzeichnet.

Was die Abmessungen der Elektroden betrifft, so ist deren eine durch die Größe des Stabquerschnitts gegeben. Durch Vergrößerung der Elektrodenlänge in Richtung der Stabachse kann man — bei konstanter Wechselspannung an den Elektroden — eine Steigerung der Amplitude der zu erzeugenden elastischen Schwingung nur dann erzielen, wenn dadurch die Gesamtzahl der für die jeweils notwendige Deformation wirksamen, elektrischen Feldlinien vergrößert wird, also z. B. bei Erregung longitudinaler und transversaler Schwingungen nach Fig. 2, I bzw. 8, I. Eine Amplitudensteigerung wird jedoch auch hier nur erzielt, solange die Elektrodenlänge die Halbwellenlänge der entstehenden elastischen

Welle nicht überschreitet. Man kann zwar mit Elektroden, deren Länge gleich der Stablänge ist, in der Anordnung Fig. 2, I alle ungeradzahligen longitudinalen Oberschwingungen anregen*, jedoch ist für die Energieübertragung auf den Quarzstab immer nur der Teil der Elektrodenlänge wirksam, der gleich einer Halbwellenlänge der jeweiligen Oberschwingung ist, also nur bei der Grundschwingung die ganze Elektrodenlänge. Dies folgt aus den gleichen Gründen, die es unmöglich machen, geradzahlige longitudinale Oberschwingungen mit Elektroden anzuregen, deren Länge gleich der Stablänge ist. Bei einer geradzahligen Oberschwingung, z. B. $k = 2$, müßte nämlich das elektrische Feld solcher Elektroden, das längs des ganzen Stabes die gleiche Richtung hat, im gleichen Zeitmoment in beiden Stabhälften entgegengesetzt gleiche Deformationen hervorrufen, was, völlige Symmetrie vorausgesetzt, nicht möglich ist. Praktisch genügen übrigens meist sehr kurze Elektroden, z. B. für longitudinale Schwingungen in Anordnung 2, I Elektrodenlängen von 2 mm bei 80 mm Stablänge, um Grund- und zahlreiche Oberschwingungen so kräftig anzuregen, daß im Vakuum nach Abschnitt 4 das Leuchten des Resonators einsetzt.

Bei anderen der acht Anordnungen, bei denen Streulinien des elektrischen Feldes die wirksamen sind, z. B. bei den Anordnungen 2, II, 8, II, 11, II kann man durch Elektrodenverlängerung auch bei Schwingungen niedrigster Ordnung keine Amplitudensteigerung erzielen; die geeignete Bemessung des Abstandes der Elektroden E_1 und E_2 bzw. E_3 und E_4, der außerdem — besonders bei hohen Oberschwingungen — im richtigen Verhältnis zur elastischen Halbwellenlänge stehen muß, ist hier maßgebend für die Größe der Schwingungsamplitude bei konstanter Erregungsspannung.

Die Lage der Elektroden relativ zum Stabe wählt man zweckmäßig so, daß die Feldintensität am Deformationsbauch der zu erzeugenden Schwingung am größten ist, also z. B. bei den Anordnungen Fig. 2, I und 8, I für alle ungeradzahligen Oberschwingungen, bei denen der Deformationsbauch immer in der Stabmitte liegt, so, daß die Elektrodenmitten der Stabmitte gegenüberliegen. Bei einigen der Vier-Elektrodenanordnungen, z. B. Fig. 2, II und 8, II, hingegen setzt man die Elektrodenpaare E_1 und E_2, sowie E_3 und E_4 am zweckmäßigsten symmetrisch zu einem Deformationsbauch, also bei ungeradzahligen Oberschwingungen symmetrisch zur Stabmitte. Für die übrigen Anordnungen gelten die

* E. Giebe und A. Scheibe, ZS. f. Phys. **33**, 335, 1925.

entsprechenden Überlegungen. Bei zunehmenden Abweichungen von der günstigsten Lage zwischen Stab und Elektroden werden die Schwingungsamplituden immer kleiner und sinken auf Null herab, wenn der Stab um $^1/_4$ Wellenlänge aus der günstigsten Lage verschoben ist. Für die Erregung geradzahliger Oberschwingungen muß man also jedesmal den Stab in die richtige, mit der Ordnungszahl sich ändernde Lage verschieben. Doch kann man praktisch eine mittlere relative Lage von Stab zu Elektroden finden, in welcher viele gerad- und ungeradzahlige Oberschwingungen anregbar sind, wenn auch nicht alle mit gleicher Intensität, und nur einzelne überhaupt nicht. Übrigens findet man experimentell die günstigste Lage sehr einfach, indem man bei Anwendung der Methoden a) und b) des Abschnittes 4 die Zu- oder Abnahme in der Intensität des Schwebungstones bzw. des Glimmlichtes bei allmählichem Verschieben des Stabes zwischen den Elektroden beobachtet. Dazu muß der Stab auch im Vakuum leicht verschiebbar angeordnet sein (Näheres siehe Abschnitt 13).

6. Erregung longitudinaler Schwingungen. Fig. 2, I stellt die bisher meist übliche Anordnung für Quarzstäbe in der gewöhnlich benutzten Orientierung I dar. Das zwischen den beiden Elektroden E_1 und E_2 verlaufende, den Quarz Q in der X-Richtung durchsetzende, nahezu homogene Wechselfeld bewirkt periodische Dehnungen in der Y-Richtung und gleichzeitig Kontraktionen in der X-Richtung oder umgekehrt. Für die Staborientierung II werden nach Fig. 2, II durch vier Elektroden Streulinien des elektrischen Feldes in Richtung der X-Achse, also der Stabachse erzeugt, die in gleicher Weise wie bei I zu Dehnungsschwingungen führen. Über die zweckmäßige Größe und Lage der Elektroden vgl. Abschnitt 5.

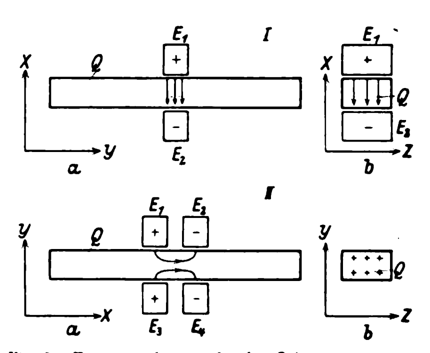


Fig. 2. Erregung longitudinaler Schwingungen.

Zur Anregung longitudinaler Schwingungen von Stäben der Orientierung II kommt man übrigens auch mit zwei Elektroden an Stelle der vier von Fig. 2, II aus, und zwar mit folgenden Paaren: E_1 und E_4, E_2 und E_3, E_1 und E_2, E_3 und E_4. Jede dieser Anordnungen liefert die erforderliche Feldkomponente in der X-Richtung. Die Elektroden brauchen auch nicht, wie in Fig. 2, II gezeichnet, in der XY-Ebene zu liegen, sondern

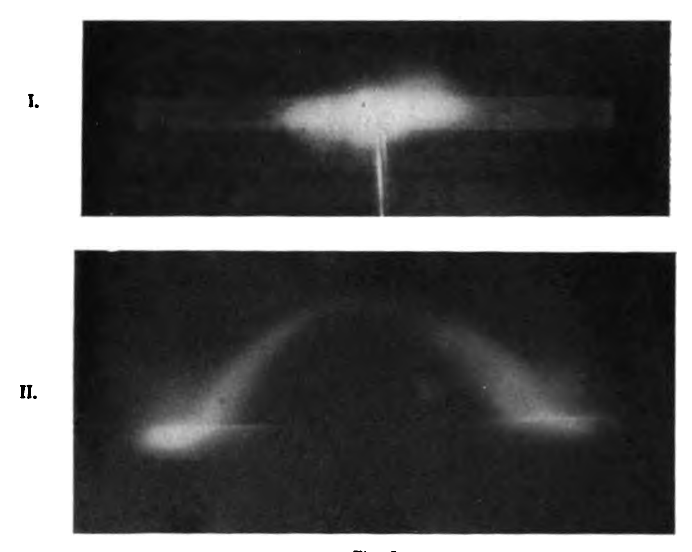


Fig. 3.
Longitudinalschwingungen. I. Stab in Orientierung I. II. Stab in Orientierung II.
Stabdimensionen in mm: I. $x = 1{,}5$, $y = 50$, $z = 3$. II. $x = 50$, $y = 1{,}5$, $z = 3$.
$k = 1$, $f = 54\,500$ Hz, $\lambda = 5500$ m.
Leuchtbild I. gesehen aus X-Richtung. Leuchtbild II. gesehen aus Y-Richtung.

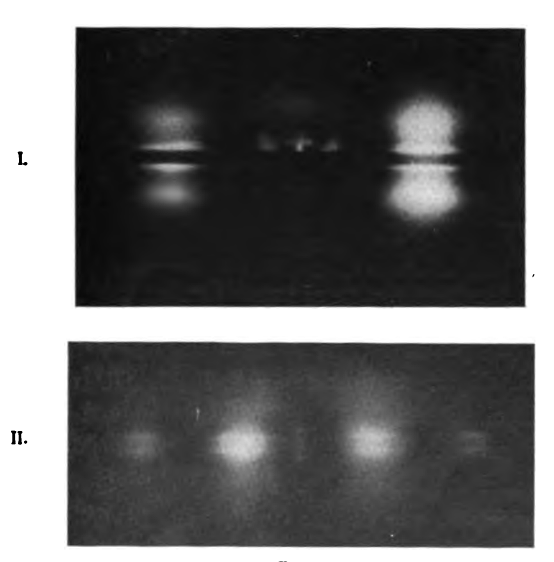
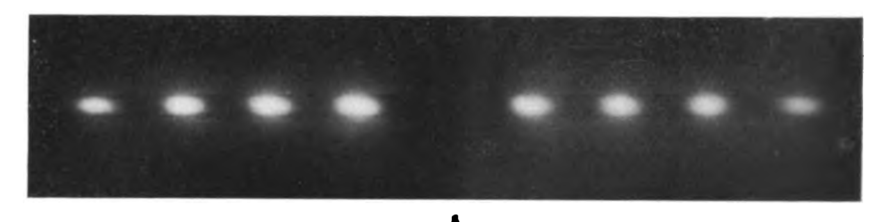


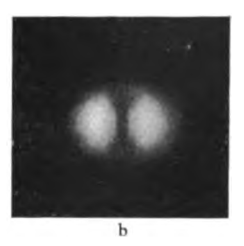
Fig. 4.
Longitudinalschwingungen. I. Stab in Orientierung I. II. Stab in Orientierung II.
Stabdimensionen in mm: I. $x = 1{,}5$, $y = 50$, $z = 3$. II. $x = 50$, $y = 1{,}5$, $x = 3$.
$k = 3$, $f = 164\,000$ Hz, $\lambda = 1830$ m.
Leuchtbild I. und II. gesehen aus Z-Richtung.

können in beliebigen anderen Ebenen angeordnet sein. Bei kreisförmigem Stabquerschnitt wendet man z. B. zweckmäßig zwei kreisringförmige Elektroden an.

Die Verteilung der piezoelektrischen Ladungen an longitudinal schwingenden Stäben der beiden Orientierungen I und II zeigen nach photographischen Aufnahmen die Leuchtbilder*, Fig. 3 bis 6, die nach



a



b

Fig. 5.
Longitudinalschwingung. Stab in Orientierung I.
Stabdimensionen in mm: $x = 1{,}5$, $y = 99$, $z = 3$.
$k = 9$, $f = 248600$ Hz, $\lambda = 1206$ m.
Leuchtbild a gesehen aus X-Richtung.
Leuchtbild b gesehen aus Y-Richtung.

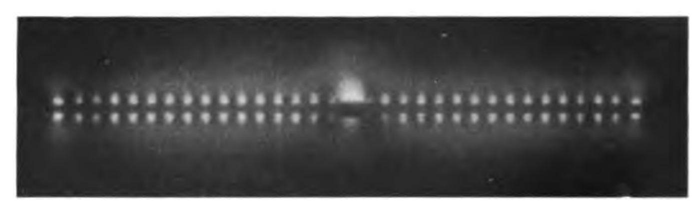


Fig. 6.
Longitudinalschwingung. Stab in Orientierung I.
Stabdimensionen in mm: $x = 1{,}5$, $y = 80$, $z = 1{,}5$.
$k = 33$, $f = 1113400$ Hz, $\lambda = 269{,}3$ m. Leuchtbild aus Z-Richtung gesehen.

unserer Methode (Abschnitt 4 b) im Vakuum entstehen, und zwar für verschiedene Oberschwingungen, Stablängen und Blickrichtungen nach einer der drei Koordinatenachsen. Während wir bei früheren Versuchen** die Glimmentladung zwischen dem Quarzstab und einer der Elektroden übergehen ließen, wobei die Elektroden ebenso lang wie der Stab waren, haben wir später***, so wie in der vorliegenden Arbeit, eine möglichst

* λ bedeutet die der Frequenz f entsprechende elektrische Wellenlänge. In Fig. 3, I ist der Quarzstab vorbelichtet.

** E. Giebe und A. Scheibe, ZS. f. Phys. **33**, 335, 1925.

*** Dieselben, Elektrotechn. ZS. **47**, 380, 1926.

gleichmäßige Ausbildung des Leuchtbildes rings um den Stab oder wenigstens nach drei Seiten angestrebt und zum Teil aus diesem Grunde die Elektrodenabmessung so klein wie möglich gewählt. Da, wo die Elektroden sitzen, ist dennoch das Leuchtbild meist mehr oder weniger gestört, z. B. in den Fig. 4, 5 und 6 in der Stabmitte, auch wenn die Elektroden, wie in Fig. 4, aus nur 1 mm dicken Drahtstücken bestanden.

Die Vergleichung der Bilder I und II von Fig. 3 bzw. Fig. 4, welche die Leuchterscheinungen für die beiden Orientierungen I und II bei gleicher Stablänge und gleicher Ordnungszahl, $k = 1$ bzw. $k = 3$, der Schwingungen zeigen, läßt sehr deutlich den Unterschied in der Art und in der Verteilung der piezoelektrischen Ladungen beider Stabsorten erkennen. Bei Stäben I haben wir Flächenladungen, die ihren maximalen Wert im Deformationsmaximum, also im Bewegungsknoten haben; bei Stäben II, wie in Abschnitt 3 erläutert, Raumladungen, die, durch die Änderung der Deformation längs des Stabes bedingt, ihren maximalen Wert im Deformationsminimum, also im Bewegungsbauch, erreichen. Die longitudinale Grundschwingung hat ein Deformationsmaximum in der Mitte, je einen Bewegungsbauch an den Enden des Stabes, dementsprechend zeigt Fig. 3 bei Stab I ein Leuchtbüschel in der Mitte, bei II je ein Leuchtbüschel an den Enden. Analoges gilt für $k = 3$ in Fig. 4 (in der Mitte des Leuchtbildes, d. h. des Stabes Störungen durch die Elektroden). Aus der Anzahl n der einzelnen, durch dunkle Zwischenräume getrennten Leuchtbüschel längs des Stabes ergibt sich also die Ordnungszahl k zu $k = n$ bei Stäben I, zu $k = n - 1$ bei Stäben II.

Die Flächenladungen bei Stäben I haben an jedem Deformationsmaximum auf den beiden zur X-Achse senkrechten Flächen des Stabes entgegengesetztes Vorzeichen und auf jeder dieser Flächen des Stabes, wo Verdünnungs- und Verdichtungsmaxima einander abwechseln, ebenfalls entgegengesetztes Vorzeichen; die absolute Größe jeder einzelnen Flächenladung ist überall gleich groß. Die Raumladungen bei Stäben II wechseln längs des Stabes ihr Vorzeichen von einem Bewegungsbauch zum anderen und sind, absolut genommen, an den Stabenden nur halb so groß wie an den übrigen Bewegungsbäuchen, wie Fig. 4, II zeigt, weil die Ladungen an den Enden durch die Deformationsänderung längs einer viertel Wellenlänge, die übrigen Ladungen durch die Deformationsänderung längs einer halben Wellenlänge entstehen. Die Gesamtsumme aller Einzelladungen eines Stabes ist in jedem Falle gleich Null.

Die Glimmentladung verläuft, wie das Querschnittsleuchtbild Fig. 5b zeigt, bei den Flächenladungen an jedem Deformationsmaximum im wesent-

lichen von einer Stabseite zur gegenüberliegenden entgegengesetzt geladenen, und, wie in Fig. 5a ersichtlich, nicht auf derselben Stabseite von einem Deformationsmaximum zu den beiden benachbarten, solange nicht die elastische Halbwellenlänge von der Größenordnung der Stabdicke (bei unseren Stäben 1,5 mm) wird.

Bei den Raumladungen der Stäbe II kann die Glimmentladung nur längs des Stabes von einem Bewegungsmaximum zum anderen übergehen. Dies zeigt deutlich das Leuchtbild der Grundschwingung in Fig. 3, II, wo nur eine, etwa positive Raumladung an dem einen Stabende, und eine negative Raumladung am anderen Ende vorhanden ist; die Glimmentladung überbrückt in einem großen Bogen nahezu die Stablänge von 5 cm.

Daß das piezoelektrische Feld von longitudinal schwingenden Stäben II rings um die Stabachse symmetrisch ist, läßt Fig. 18 erkennen, welche das Querschnittsleuchtbild, gesehen in Richtung der Achse, für einen Stab II von kreisförmigem Querschnitt wiedergibt; das Glimmlicht bedeckt den Stabumfang gleichmäßig.

Aus den beschriebenen Versuchen konnte man schließen, daß Stäbe, deren zur Z-Richtung senkrechte Achsen gegen die X- und Y-Richtung

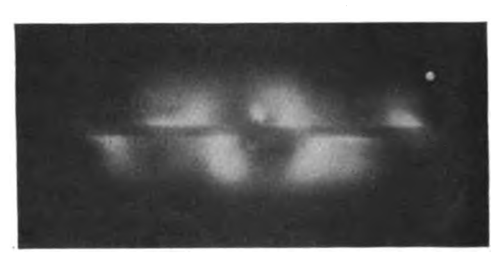


Fig. 7.
Longitudinalschwingung. Stabachse ist unter 45° gegen X- und Y-Achse geneigt.
Stabdimensionen in mm: Länge = 50, Höhe z = 3, Dicke = 1,5.
$k = 3$, $f = 164000$ Hz, $\lambda = 1830$ m.
Leuchtbild aus Z-Richtung gesehen.

geneigt sind, bei longitudinalen Schwingungen sowohl Raum- wie Flächenladungen erhalten müssen. Der Versuch mit einem Stabe, dessen Achse unter 45° zwischen X- und Y-Achse, d. h. um 15° gegen eine der drei elektrischen Achsen geneigt ist, bestätigte diese Erwartung, wie Fig. 7 zeigt. Der Stab hatte die gleichen Abmessungen wie die beiden Stäbe von Fig. 4 und wurde auch in seiner dritten longitudinalen Oberschwingung erregt. Eine genauere Betrachtung läßt erkennen, daß das Leuchtbild Fig. 7 die Superposition der Leuchtbilder Fig. 4, I und II darstellt. Die

Leuchterscheinungen geben also ein Mittel an die Hand, die Orientierung von Stäben zu prüfen.

Longitudinalschwingungen in Richtung der X-Achse, wie bei Fig. 3, II und 4, II, werden praktisch bei den piezoelektrischen Oszillatoren angewandt. Man benutzt dabei Platten von rechteckigem oder kreisförmigem Querschnitt, deren Abmessung in Richtung der X-Achse, anders wie bei den hier untersuchten Stäben, klein ist gegenüber den Abmessungen in den beiden anderen Richtungen oder von gleicher Größenordnung wie diese. Dementsprechend ist die Elektrodenanordnung anders als die hier benutzte. Daß bei den Schwingungen solcher Oszillatoren Raumladungen und nicht Flächenladungen auftreten, scheint bisher nicht erkannt zu sein.

7. Erregung von transversalen Schwingungen in der Richtung der Z-Achse. Denkt man sich den Stab der Orientierung I durch einen parallel zur XY-Ebene durch die Stabachse geführten Längsschnitt in zwei Hälften zerlegt, so sind nach Fig. 8, Ib für jede von diesen die Anregungsbedingungen die gleichen wie bei den longitudinalen Schwingungen (Fig. 2, I); jedoch sind die erregenden Felder in ein und demselben Längsstück des Stabes in seiner oberen und unteren Hälfte um 180° in der Phase gegeneinander verschoben. Während sich also die eine Stabhälfte ausdehnt, zieht sich im gleichen Zeitmoment die andere zusammen. Daraus resultieren periodische Biegungen des Stabes. In gleicher Weise ist die Wirkungsweise der für die Orientierung II benutzten Anordnung Fig. 8, II für transversale Schwingungen aus der für longitudinale gültigen (Fig. 2, II) zu verstehen*. Bezüglich der Länge und der Lage der Elektroden gelten für beide Orientierungen dieselben schon erörterten Überlegungen wie bei den entsprechenden longitudinalen Schwingungen. Stäbe der Orientierung II kann man auch mit zwei Elektroden E_1 und E_2 oder E_3 und E_4, statt mit vieren, ob-

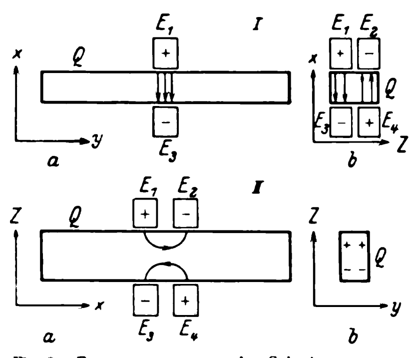
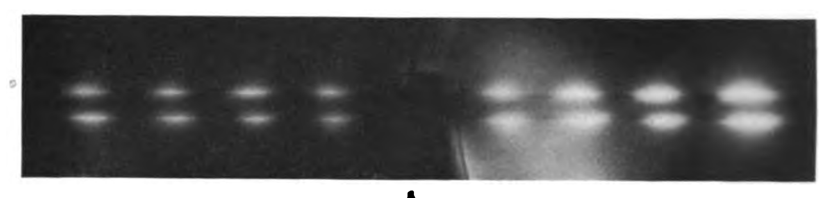


Fig. 8. Erregung transversaler Schwingungen in Richtung der Z-Achse.

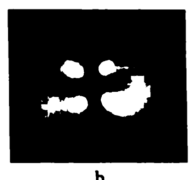
* In Fig. 8, II ist ebenso wie in Fig. 2, II der Schnitt b nicht durch ein Elektrodenpaar, sondern durch den Zwischenraum $E_1 - E_2$ bzw. $E_3 - E_4$ gelegt.

schon mit geringerer Intensität, anregen; da nämlich das Streufeld zweier solcher Elektroden E_1 und E_2, wenn E_3 und E_4 fehlen, im Quarz in Richtung der Z-Achse schnell abnimmt, so werden die nahe den Elektroden befindlichen Stabfasern stärker dilatiert und kontrahiert als die entfernteren; der Stab muß sich daher biegen. Über eine weitere Zwei-Elektrodenanordnung vgl. Abschnitt 8, Fig. 11, II B.

Das Leuchtbild einer transversalen Schwingung für einen Stab der ersten Art zeigt Fig. 9 in zwei Ansichten *a* und *b* nach photographischer Aufnahme. Die Verteilung der piezoelektrischen Ladungen an jedem Deformationsbauch entspricht den bei Biegungen eintretenden Deformationen. In der durch die Stabachse parallel zur XY-Ebene gelegten



a



b

Fig. 9.
Transversalschwingung in Z-Richtung. Stab in Orientierung I.
Stabdimensionen in mm: $x = 1{,}5$, $y = 99$, $z = 3$.
$k = 9$, $f = 62\,020$ Hz, $\lambda = 4835$ m.
Leuchtbild a gesehen aus X-Richtung.
Leuchtbild b gesehen aus Y-Richtung.

Mittelebene des Stabes finden keine Deformationen statt, infolgedessen können an ihrer Schnittlinie mit den beiden zur X-Achse senkrechten Stabflächen keine Ladungen auftreten. Von jener Mittelebene aus in Richtung der Z-Achse nimmt die Deformation nach beiden Seiten hin zu. und zwar tritt, für denselben Zeitmoment und ein und denselben Deformationsbauch betrachtet, auf der einen Seite Dilatation, auf der anderen Kontraktion ein. Die Ladungen müssen also nahe den Stabkanten am stärksten sein. Die Polarität der Ladungen, von denen hier vier räumlich voneinander getrennte an jedem Deformationsbauch auftreten, entspricht der Polarität der Anregungselektroden. Der Unterschied der Leuchtbilder bei transversalen und longitudinalen Schwingungen ist aus dem Vergleich der Fig. 5 und 9 zu ersehen. Die Ladungen sind hier wie dort Flächenladungen auf den zur X-Achse senkrechten Stabebenen.

Bei Stäben der Orientierung II treten bei transversalen Schwingungen aus den gleichen Gründen wie bei longitudinalen Raumladungen auf. Während aber bei longitudinaler Schwingung in einem Volumenelement

des Stabes von der Dicke dx in Richtung der X-Achse und vom Querschnitt des Stabes die Raumladungen an jeder Stelle gleich groß sind, ändert sich hier ihre Größe in Richtung parallel der Z-Achse von Ort zu Ort. An der zur Z-Achse senkrechten Mittelebene des betrachteten Volumenelementes sind die Raumladungen Null und nehmen beiderseits dieser Ebene in der Z-Richtung mit entgegengesetztem Vorzeichen zu.

In dem Querschnittsleuchtbild eines transversal in der Z-Richtung schwingenden rechteckigen Stabes II (Fig. 10) bedeckt das Glimmlicht dementsprechend die zur Z-Achse senkrechten schmalen Seiten des Stabquerschnittes und auch zum Teil die zur Y-Achse senkrechten Breitseiten. Da nach den Grundgesetzen der Piezoelektrizität am Quarz (vgl. Abschnitt 3) auf den zur Z-Achse senkrechten Stabflächen F_z Flächenladungen niemals und auf den zur Y-Achse senkrechten Flächen bei ausschließlicher Wirkung von elastischen Normalspannungen Flächenladungen ebenfalls nicht auftreten können, so muß es sich um Raumladungen handeln. Die Raumladungen sind nahe den Stabflächen F_z am größten, daher sehen die Glimmlichtbüschel besonders bei höheren Ordnungen der Schwingungen so aus, als ob sie von Flächenladungen auf F_z herrührten.

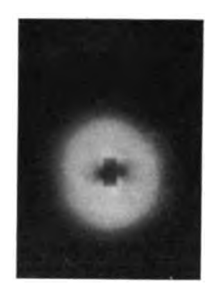


Fig. 10. Transversalschwingung in Z-Richtung. Stab in Orientierung II. Leuchtbild gesehen aus X-Richtung.

Die Zweiteilung der Raumladungen bei Transversalschwingungen von Stäben II im Vergleich zu ihrer gleichmäßigen Verteilung bei longitudinalen Schwingungen zeigen die Querschnittsleuchtbilder Fig. 18 für kreisförmigen Querschnitt.

Voigt hat für statische Biegungen und Drillungen theoretisch den Satz abgeleitet*: „Ein gleichviel wie immer gegen die Kristallachsen orientierter Kreiszylinder, dessen Länge groß ist gegen seinen Durchmesser, wird piezoelektrisch durch gleichförmige Biegung oder Drillung, wenn überhaupt, jederzeit so erregt, daß sein Umfang in vier gleiche Zonen abwechselnd entgegengesetzter Wirkung auf äußere Punkte zerfällt."

Unsere Schwingungsversuche bestätigen, wie Fig. 9b zeigt, diesen Satz für Stäbe I, ergeben aber für Stäbe II nach Fig. 10 und 18b ein anderes Resultat. Der Grund hierfür ist, wie bei longitudinalen Schwingungen, in der mit Schwingungen verknüpften örtlichen Änderung der elastischen Spannungen längs des Stabes zu suchen. Dies ergibt sich in

* W. Voigt, l. c. S. 887.



entsprechender Weise wie in Abschnitt 3, wenn man die Spannungskomponenten Y_y bzw. X_x als Funktion der Stablänge ansetzt. Bei Biegungsschwingungen treten an Stelle von cos wie in Abschnitt 3 komplizierte Funktionen, die wir kurz mit $f(y)$ bzw. $f(x)$ bezeichnen. Erfolgt die Biegung in der Z-Richtung, so sind jene Spannungskomponenten außerdem proportional z.

Wir erhalten somit die folgenden Beziehungen (B ist eine Konstante):

Für Stäbe der Orientierung I

$$\left.\begin{aligned} Y_y = B z f(y), \quad (P_x)_{\mathrm{I}} &= d_{11} B z f(y), \\ \varrho = -\frac{\partial (P_x)_{\mathrm{I}}}{\partial x} = 0, \quad (\sigma_x)_{\mathrm{I}} &= d_{11} B z f(y) \cos\varphi = \pm d_{11} B z f(y). \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Für Stäbe der Orientierung II

$$\left.\begin{aligned} X_x = B z f(x), \quad (P_x)_{\mathrm{II}} &= -d_{11} B z f(x), \\ \varrho = -\frac{\partial (P_x)_{\mathrm{II}}}{\partial x} = d_{11} B z \frac{\partial f(x)}{\partial x}, \quad (\sigma_x)_{\mathrm{II}} &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Im Falle I ist also die Raumladung, im Falle II die Flächenladung gleich Null, das letztere deswegen, weil an den Enden des Stabes, für deren Stirnfläche $(\sigma_x)_{\mathrm{II}}$ gilt, bei Schwingungen die Spannungskomponente $X_x = 0$ ist; bei statischer Deformation hat also $(\sigma_x)_{\mathrm{II}}$ einen endlichen Wert, während $\varrho = 0$ ist. Für Stäbe I haben wir auf den zur X-Achse senkrechten Flächen Ladungen, die mit $\cos\varphi$, also beiderseits der Z-Achse, sowie mit z, also beiderseits der X-Achse, ihr Vorzeichen wechseln, d. h., wie beobachtet, eine Vierteilung der Ladungen bezüglich des Querschnittes, ebenso wie für statische $[f(y) = \text{const}]$ Deformationen. Bei kreisförmigem Stabquerschnitt (Radius R) wird $(\sigma_x)_{\mathrm{I}}$, da $z = R \sin\varphi$ ist, proportional zu $\sin 2\varphi$ und die vier Maxima von $(\sigma_x)_{\mathrm{I}}$ liegen bei $\varphi = 45^0$, $45^0 + \pi/2$ usw.

Für die Raumladung ϱ im Falle II ergibt sich bezüglich des Querschnittes ein Vorzeichenwechsel mit z, im Einklang mit der Beobachtung (Fig. 10). Längs des Stabes ändern sich die Flächenladungen $(\sigma_x)_{\mathrm{I}}$ mit $f(y)$, ihr Maximum fällt also mit dem Maximum der elastischen Spannungen zusammen, während die Raumladungen ϱ bei Stäben II vom Differentialquotienten der Funktion $f(x)$ abhängen, also mit ihrem Maximum um eine viertel Wellenlänge gegenüber dem Deformationsmaximum verschoben sind. Leuchtbilder, welche diese Längsverteilung demonstrieren, werden wir im nächsten Abschnitt bei Behandlung der Transversalschwingungen senkrecht zur Z-Achse besprechen, wo die Erscheinungen analog sind.

8. Erregung von Transversalschwingungen in Richtungen senkrecht zur Z-Achse. Für Stäbe der Orientierung I, die in der X-Richtung schwingen, ergibt die Anordnung Fig. 11, I, wie die eingezeichneten Feldlinien andeuten, zwischen den Elektroden E_1 und E_3 im Quarz einander entgegengerichtete Feldkomponenten in der X-Richtung (ebenso zwischen E_2 und E_4, aber mit umgekehrtem Richtungssinn), die also entgegengesetzte Deformationen in der oberen und unteren Stabhälfte und somit, ebenso wie bei den schon behandelten Anordnungen (Abschnitt 7), periodische Biegungen zur Folge haben. Die durch die Elektroden E_2, E_4 erzeugte Biegung ist um 180^0 in der Phase gegen die bei E_1, E_3 entstehende verschoben. Damit die Anordnung zu Schwingungen führt, müssen demnach die Elektrodenpaare E_1, E_3 einerseits, die Paare E_2, E_4 andererseits symmetrisch zu einem Bewegungsknoten der zu erzeugenden Schwingung angeordnet sein. Der Knoten muß außerdem zugleich ein Wendepunkt der Bewegung sein. Bekanntlich sind bei transversalen Stabschwingungen die den Stabenden nächst gelegenen Bewegungsknoten keine Wendepunkte, daher kann man an diesen mit der Anordnung Fig. 11, I Schwingungen nicht anregen und die transversale Grundschwingung, die nur zwei Bewegungsknoten ohne Wendepunkte aufweist, überhaupt nicht, was durch den Versuch bestätigt wurde. Der Abstand der Elektroden E_1 und E_2. sowie E_3 und E_4 muß bei hohen Ordnungszahlen möglichst klein sein, ihre Länge in der Y-Richtung ist für die Wirkung der Anordnung fast belanglos.

Über die Anordnung Fig. 11, II A für die Stäbe der Orientierung II, wenn sie in der Y-Richtung schwingen, ist nichts weiter zu sagen, sie entspricht in jeder Beziehung der schon besprochenen Anordnung Fig. 8, II. Doch sei noch eine andere Erregungsart von Transversalschwingungen für Stäbe II erörtert. Bei dieser werden statt vier nur zwei Elektroden E_1 und E_3 benutzt, die wie in Fig. 11, II B angeordnet sind*. Die senkrecht zu den Elektroden gerade verlaufenden Feldlinien rufen bei Stäben II keine Dehnungen hervor, weil sie in die Y-Richtung fallen. Doch gehen zwischen den beiden Elektroden, und zwar beiderseits von ihnen, auch gebogene Feldlinien über. Es sind somit Feldkomponenten in der X-Richtung vorhanden, die in der oberen und unteren Stabhälfte und beiderseits der Elektroden entgegengesetzte Richtung haben; sie führen, wie experimentell erprobt, ebenfalls zu Biegungsschwingungen, wenn man

* In den Figuren 11, II A und B sind die Schnitte b nicht durch die Elektroden, sondern durch den Zwischenraum zwischen den Elektrodenpaaren bzw. seitlich der beiden Elektroden geführt.

die relative Lage von Stab und Elektroden so wählt, daß die Elektrodenmitten an einem Deformationsknoten der Stabschwingung liegen.

Streufeldlinien von der Art wie in Fig. 11, IIB sind auch bei der Anordnung IIA vorhanden. Sie haben hier in der oberen Stabhälfte links bzw. rechts der Elektroden E_1 bzw. E_2 den gleichen Richtungssinn, der sich in der unteren Stabhälfte links und rechts von E_3 bzw. E_4 umkehrt. Diese Streufeldlinien seitlich der Elektroden unterstützen die Wirkung der in Fig. 11, IIA eingezeichneten Feldlinien zwischen den Elektroden, erleichtern also die Anregung, wenn man die Länge der Elektroden in Richtung der Stabachse nahe gleich einer halben Welle der jeweiligen Oberschwingung macht.

Sehr interessant ist die Verteilung der piezoelektrischen Ladungen bei transversal in der X-Richtung schwingenden Stäben der Orientierung I. Auch hier treten neben Flächenladungen Raumladungen auf, aber in ganz anderer Verteilung als in den schon behandelten Fällen. Denken wir uns den Stab Fig. 11, I durch einen parallel der YZ-Ebene in seiner Achse geführten Längsschnitt in zwei Hälften geteilt: dann finden bei der Biegungsschwingung an einem und demselben Deformationsbauch in der oberen Stabhälfte Dilatationen, in der unteren im gleichen Zeitmoment Kontraktionen statt. Da die Deformationen die entgegengesetzten sind, müssen auch die in beiden Stabhälften entstehenden Ladungen die entgegengesetzten sein. Bei gleicher Deformation beider Stabhälften würden die Ladungen, die auf den beiden zur X-Achse senkrechten Flächen des ganzen Stabes entstehen, wie bei longitudinalen Schwingungen entgegengesetztes Vorzeichen haben, bei entgegengesetzten Deformationen müssen sie also von gleichem Vorzeichen sein, ihre Polarität muß derjenigen der Elektrodenpaare $E_1 E_3$ bzw. $E_3 E_4$ in Fig. 11, I entsprechen. Diesen beiden gleichpoligen Flächenladungen entsprechen an jedem Deformationsbauch entgegengesetzte Ladungen im Innern des Quarzes, so daß für

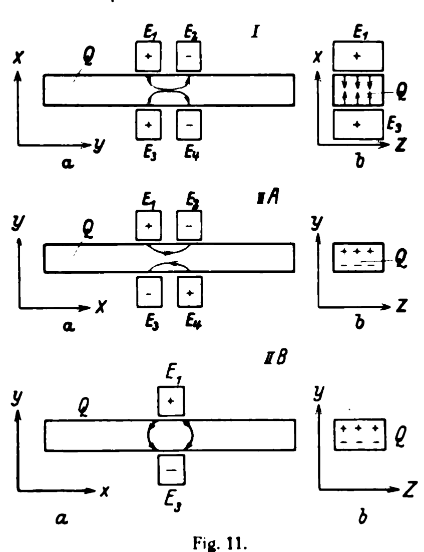


Fig. 11.
Erregung transversaler Schwingungen in Richtung der X- bzw. Y-Achse.

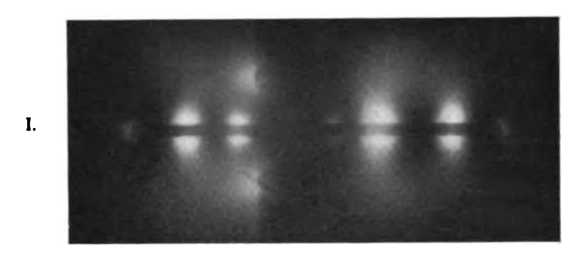
jeden Deformationsbauch die Summe aller entstehenden piezoelektrischen Ladungen gleich Null ist. Die geschilderte Verteilung der Ladungen ist aus den Photos Fig. 12a und 12b deutlich zu erkennen. Im Schnitt *b*



a b

Fig. 12.
Transversalschwingung in X-Richtung. Stab in Orientierung I.
Stabdimensionen in mm: $x = 1{,}5$, $y = 20$, $z = 3$.
$k = 2$, $f = 55\,800$ Hz, $\lambda = 5380$ m.
Leuchtbild a gesehen aus Z-Richtung. Leuchtbild b gesehen aus Y-Richtung.

I.



II.

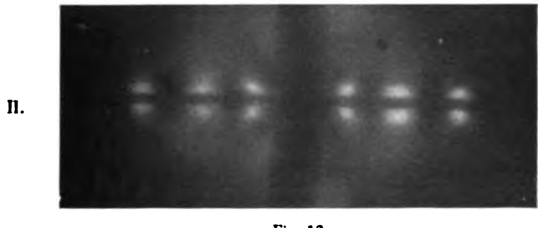


Fig. 13.
I. Transversalschwingung in X-Richtung. II. Transversalschwingung in Y-Richtung.
I. Stab in Orientierung I. II. Stab in Orientierung II.
Stabdimensionen in mm: I. $x = 1{,}5$, $y = 50$, $z = 3$. II. $x = 50$, $y = 1{,}5$, $z = 3$.
$k = 5$, $f = 43\,000$ Hz, $\lambda = 7000$ m.
Leuchtbild I. und II. gesehen aus Z-Richtung.

sieht man, daß außer von den zur X-Achse senkrechten Stabflächen auch von den zur Z-Achse senkrechten Flächen Glimmlichtbüschel ausgehen; die letzteren sind durch die Raumladungen bedingt.

Die Leuchtfigur einer Transversalschwingung in der Y-Richtung für einen Stab der Orientierung II zeigt Fig. 13, II; ein gleich langer Stab, bei Orientierung I in der X-Richtung schwingend, gibt bei gleicher Ordnungszahl $k = 5$ eine Leuchtfigur, die zum Vergleich mit II in Fig. 13, I wiedergegeben ist. Beide Bilder unterscheiden sich in ähnlicher Weise voneinander, wie bei longitudinalen Schwingungen. Stab I leuchtet an den Deformationsbäuchen, II an den Deformationsknoten, die bei transversalen Schwingungen mit den Bewegungsknoten zusammenfallen. Bei Bild II sind die Leuchtbüschel von zwei Knoten zur Hälfte durch die Anregungselektroden verdeckt, bei I fehlt ein Leuchtbüschel fast völlig an der Stelle der Elektroden. In Bild I sieht man an den Stabenden schwache Lichtbüschel, dadurch wird sichtbar, daß, wie bekannt, bei transversalen Stabschwingungen Deformationsknoten nicht an

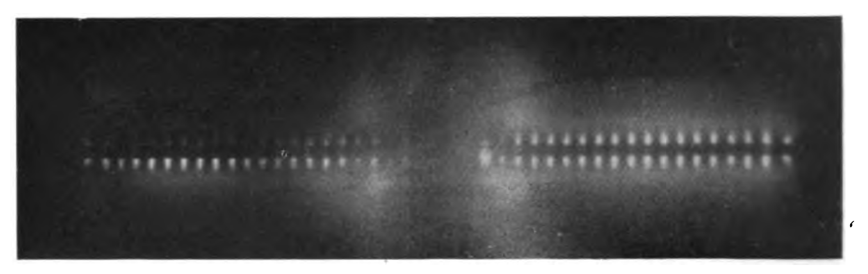


Fig. 14.
Transversalschwingung in X-Richtung. Stab in Orientierung I.
Stabdimensionen in mm: $x = 1{,}5$, $y = 80$, $z = 3$.
$k = 44$, $f = 684600$ Hz, $\lambda = 438$ m.
Leuchtbild gesehen aus Z-Richtung.

den Enden des Stabes liegen. Die Entfernung der Knotenlage von den Enden ergibt sich aus dem Vergleich von Bild I mit II.

Daß sich Transversalschwingungen auch von hoher Ordnung leuchtend anregen lassen, wenn auch nicht immer gleichmäßig über die ganze Stablänge, zeigt Fig. 14 für die 44. Oberschwingung.

Das Leuchtbild von Transversalschwingungen bei Stäben der Orientierung I, gesehen aus der Z-Richtung, in welcher je zwei Leuchtpunkte übereinanderliegen, unterscheidet sich bei hohen Ordnungen nur wenig von dem Leuchtbild der entsprechenden Longitudinalschwingungen gleicher Ordnung (vgl. die Fig. 6 und 14), insbesondere auf den photographischen Platten und in den Reproduktionen. Wegen Unvollkommenheiten der photographischen Aufnahmen und der Reproduktionen zeigen die drei Figuren 12, 13, I und 14, die das Leuchtbild der gleichen Schwingungsart und Staborientierung nur bei verschiedenen Ordnungszahlen wieder-

geben, nicht alle die oben geschilderten Einzelheiten. Das charakteristische Leuchtbüschel an den Stirnflächen des Stabes ist in Fig. 13 ziemlich deutlich, in Fig. 12a kaum, in Fig. 14 überhaupt nicht zu erkennen, in Wirklichkeit aber immer zu sehen. Die Raumladungen in der Stabachse, die Fig. 12a so deutlich zeigt, sind auch in Wirklichkeit bei höheren Ordnungszahlen immer schwerer zu erkennen.

Die Transversalschwingungen senkrecht zur Z-Richtung kann man mathematisch in entsprechender Weise behandeln, wie diejenigen parallel zur Z-Richtung (vgl. Abschnitt 7). Man erhält die folgenden Beziehungen:

Für Stäbe der Orientierung I:

$$\left.\begin{aligned} Y_y &= B\,x\,f(y), \quad (P_x)_{\mathrm{I}} = d_{11}\,B\,x\,f(y), \\ \varrho &= -\frac{\partial (P_x)_{\mathrm{I}}}{\partial x} = -d_{11}\,B\,f(y), \quad (\sigma_x)_{\mathrm{I}} = d_{11}\,B\,x\,f(y)\cos\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Für Stäbe der Orientierung II:

$$\left.\begin{aligned} X_x &= B\,y\,f(x), \quad (P_x)_{\mathrm{II}} = -d_{11}\,B\,y\,f(x), \\ \varrho &= -\frac{\partial (P_x)_{\mathrm{II}}}{\partial x} = d_{11}\,B\,y\,\frac{\partial f(x)}{\partial x}, \quad (\sigma_x)_{\mathrm{II}} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Die Formeln (14) sagen dasselbe aus, wie die schon diskutierten Formeln (12), nur daß die Raumladungen im Querschnitt jetzt symmetrisch zur Z-Richtung verteilt sind, statt zur Y-Richtung wie vorher. Theorie und Beobachtung sind also im Einklang. Auch für die Stäbe I werden die oben erläuterten Beobachtungen durch die Formeln (13) bestätigt. Es treten entgegengesetzt gleiche Raum- und Flächenladungen auf, und zwar auch für $f(y) = \mathrm{const}$, d. h. bei statischen Biegungen. Da in (13) $\cos\varphi$ zugleich mit der Koordinate x das Vorzeichen wechselt, so folgt, daß die Flächenladungen auf beiden zur X-Achse senkrechten Stabflächen dasselbe Vorzeichen haben. Die Maxima von σ_x bzw. ϱ fallen längs des Stabes, wie es die Leuchtbilder Fig. 13 zeigen, bei I mit den Höchstwerten der Deformation zusammen und sind bei II gegen diese um $^1/_4$ Wellenlänge verschoben.

Bei kreisförmigem Stabquerschnitt vom Radius R wird $(\sigma_x)_{\mathrm{I}}$, da $x = R\cos\varphi$ ist, proportional zu $\cos^2\varphi$, also rings um den Umfang von gleichem, positivem Vorzeichen und für $\varphi = \pi/2$ und $\varphi = 3\pi/2$ zu Null, so daß unter diesen Winkeln, d. h. in Richtung der Z-Achse nur die negative Raumladung ϱ in (13) nach außen wirkt.

Die in Fig. 12b sichtbare Vierteilung der Glimmentladung bei Stäben I entspricht dem oben angeführten allgemeinen Satz von Voigt.

9. **Erregung von Torsionsschwingungen um die X-Achse (Staborientierung II).** Zur Anregung von Torsionsschwingungen, also zur Erzeugung des notwendigen Drehmoments um die Stabachse gingen wir davon aus, das erregende elektrische Feld so zu gestalten, daß die eine Hälfte des durch einen Längsschnitt, senkrecht zur Z-Achse, geteilt gedachten Stabes in der *einen* Richtung, die andere Hälfte im gleichen Zeitmoment und an der gleichen Stelle in der entgegengesetzten Richtung gebogen wird. Wir versuchten also Drillungen durch zwei entgegengesetzte Biegungen in entsprechender Weise wie nach Abschnitt 7 Biegungen durch zwei entgegengesetzte Dehnungen zu erzwingen und kamen so zu den in Fig. 15 und Fig. 19, I A gezeigten Vierelektrodenanordnungen. Nach dieser Überlegung würden nicht die in Fig. 15 eingezeichneten Hauptfeldlinien, die in der Y-Richtung verlaufen, die wirksamen sein, sondern die beiderseits der Elektroden in der X-Richtung verlaufenden Komponenten des Streufeldes, wie sie in der Zweielektrodenanordnung von Fig. 11. II B angedeutet sind. Beide Anordnungen (Fig. 15 und Fig. 19. I A) führten in der Tat zu dem gewünschten Erfolg, wobei über den Drillungscharakter der Schwingungen kein Zweifel bestehen konnte. da das Frequenzspektrum der beiden anderen Schwingungsarten schon durch Messungen bestimmt war und die neu beobachteten Frequenzen den theoretisch zu erwartenden Gesetzen gehorchten. Außerdem läßt das Aussehen der Leuchtbilder (Fig. 18) unmittelbar erkennen, daß es sich um einen anderen Schwingungstyp als den longitudinalen oder transversalen handelt. Jedoch ist das Entstehen von Torsionsschwingungen für die Anordnungen von Fig. 15, II und Fig. 19, I A auf andere Weise zu erklären als nach der anfänglichen Überlegung, wie sich experimentell aus folgenden Versuchen ergab:

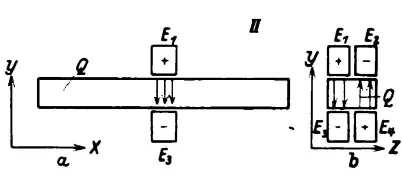


Fig. 15. Erregung von Torsionsschwingungen um die X-Achse.

Wir behandeln zuerst die Anordnung Fig. 15, II. Die Beobachtung. daß sich in dieser Drillungsschwingungen sehr leicht, nahezu ebenso leicht wie Dehnungsschwingungen bei Stäben der Orientierung I anregen ließen, legte von vornherein die Vermutung nahe, daß nicht die oben bezeichneten Streufeldlinien in der X-Richtung, sondern vielmehr die Hauptfeldlinien in der Y-Richtung die wirksamen seien. War diese Vermutung richtig, so mußten Drillungsschwingungen auch anregbar sein durch ein elektrisches Feld, das gar keine Komponenten in der X-Richtung besitzt.

Wählt man die Länge der vier Elektroden der Anordnung Fig. 15, II größer als die des Quarzstabes, so erhält man (abgesehen von der Randwirkung an den Stabenden) ein Feld der gewünschten Art, dessen Hauptkomponente in die Y-Richtung fällt, während außerdem nur noch Streukomponenten in der piezoelektrisch unwirksamen Z-Richtung vorhanden sind. Um mit Sicherheit auch die Randwirkung an den Stabenden auszuschließen, wurde an beiden Enden je ein rechteckiges Quarzstück von gleicher Querschnittsgröße wie bei dem zu Drillungsschwingungen anzuregenden Stab leicht angeschoben. Dann tritt auch an den Enden des Stabes, der im übrigen in seinen Schwingungen unbehindert ist, keine X-Komponente des Feldes auf. Der Versuch ergab, daß sich die Grundschwingung $k = 1$ und alle ungeradzahligen Oberschwingungen $k = 3$, $5 \ldots$ sehr leicht anregen ließen, und lieferte somit den Beweis, daß die in die Y-Richtung fallenden Komponenten für die Torsion die allein wirksamen sind. Die Erregung von geradzahligen Oberschwingungen mit Elektroden, die länger sind als der Stab, ist aus Gründen nicht möglich, die in Abschnitt 5 erörtert sind; im übrigen gilt bezüglich der Länge der Elektroden in Richtung der Stabachse und ihre relative Lage zum Stab hier das gleiche wie bei Dehnungsschwingungen von Stäben I.

Nach dem Ergebnis dieser Versuche entsteht der Torsionseffekt durch ein in der Y-Richtung, also senkrecht zur elektrischen Achse des Quarzes verlaufendes elektrisches Feld, während für Dehnungen und Biegungen die Feldrichtung parallel zur elektrischen Achse maßgebend ist. Weitere Versuche lehrten ferner, daß eine örtliche Änderung der Feldstärke innerhalb des Stabquerschnitts längs der Z-Richtung eine notwendige Bedingung für das Entstehen von Torsionsschwingungen ist Jedoch ist eine Umkehrung der Feldrichtung, wie in Anordnung Fig. 15, II nicht unbedingt notwendig; man kann vielmehr die Anordnung auch so, abändern, daß man nur zwei Elektroden, und zwar E_1 und E_3 oder E_2 und E_4 an Stelle von vieren anbringt, indem man also die eine Hälfte des Stabquerschnitts über die Elektroden hinausragen läßt. In dieser Hälfte ist dann die Feldstärke Null oder nahezu Null. Wählt man aber die Höhe der zwei Elektroden in der Z-Richtung ebenso groß wie die Stabhöhe z, so daß das Feld nahezu homogen über den ganzen Querschnitt ist, so tritt keine Torsion ein.

Es entsteht nun die Frage, ob dieser experimentelle Befund aus der Theorie der Piezoelektrizität zu erklären ist. Voigt* hat den Torsions-

* l. c. S. 885.

effekt behandelt im Anschluß an Versuche von **Röntgen***, der diesen Effekt bei statischen Deformationen entdeckt hat. **Röntgen** benutzte kreiszylindrische Stäbe, deren Achse parallel zur optischen (Z-Achse) lag, also in anderer Orientierung als bei unseren Untersuchungen, drillte diese Stäbe durch ein Drehmoment um die Z-Achse und fand, daß die Mantelfläche des Zylinders in vier symmetrisch gelegenen Quadranten abwechselnd positive und negative Ladungen erhielt. Indem er diese vier Quadranten mit Stanniolbelegungen versah und mit Hilfe einer Elektrisiermaschine positiv oder negativ auflud, konnte **Röntgen** auch den reziproken Effekt, also das Entstehen von Torsion durch elektrische Felder, nachweisen. Freilich war der reziproke Effekt äußerst klein, bei Beobachtung der Torsion mit Spiegel, Skale und Fernrohr betrug der Ausschlag nur einen Bruchteil eines Millimeters. **Voigt** konnte nun aus seiner Theorie in Bestätigung eines Teiles der **Röntgen**schen Versuche den schon in Abschnitt 7 angeführten allgemeinen Satz ableiten. Dieser zunächst nur für den statischen Fall gültige Satz wird auch durch unsere Schwingungsversuche bestätigt (vgl. Fig. 16), die außerdem einen sichtbaren Nachweis des reziproken Torsionseffekts liefern. Die Theorie von **Voigt** ergibt aber nun weiter, daß eine Drillung nicht eintreten kann, wenn die Zylinderachse in die optische Achse fällt, also so wie bei den Versuchen von **Röntgen** orientiert ist. Hier bestand demnach bisher ein Unstimmigkeit zwischen Theorie und Experiment, die nur dadurch erklärt werden kann, daß die von **Röntgen** untersuchten zwei Quarzzylinder, die identische Resultate ergaben, beide nicht genau parallel zur optischen Achse orientiert waren; da durch optische Untersuchungen von **Röntgen** selbst festgestellt war, daß „die Zylinderachse jedenfalls nicht viel von der optischen Achse abwich", so müssen schon geringere Orientierungsfehler den Torsionseffekt ermöglichen (vgl. hierzu Abschnitt 11).

Das Entstehen der Drillung für unsere Staborientierung II in der experimentell gefundenen Anordnung Fig. 15, II kann man, wie sich im Laufe von Unterhaltungen mit Herrn Professor v. **Laue** über diesen Gegenstand ergab, auf folgende Weise aus der Theorie von **Voigt** für den statischen Fall erklären. In einem beliebigen elektrischen Feld tritt bei einem Quarzkristall eine potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen Feld- und elastischen Spannungen auf, welche pro Volumeneinheit den Betrag

$$W = (d_{11} X_x - d_{11} Y_y + d_{14} Y_z) E_x - (d_{14} Z_x + 2 d_{11} X_y) E_y \quad (15)$$

* W. C. Röntgen, Wied. Ann. **39**, 16, 1890.



besitzt*. Dabei bedeuten E_x, E_y die Komponenten der elektrischen Feldstärke, X_x, Y_y ... die sechs Komponenten der elastischen Spannungen und d_{11}, d_{14} die beiden für den Quarz charakteristischen piezoelektrischen Moduln. Die Lage des Koordinatensystems sei die in Abschnitt 2 angegebene. Die bei unserer Orientierung II parallel der Stabachse liegende X-Achse gehe durch den Schwerpunkt des Querschnitts. Die Komponente E_z ist in obigem Ausdruck nicht enthalten, weil in der Z-Richtung beim Quarz keine piezoelektrische Wirkung eintritt. Bei unserer Anordnung ist nun — wie oben erläutert — auch $E_x = 0$, somit wird

$$W = -(d_{14} Z_x + 2 d_{11} X_y) E_y. \tag{16}$$

Da diese Gleichung keine der drei normalen Spannungskomponenten X_x, Y_y, Z_z enthält, sondern nur tangentiale, so erkennt man zunächst, daß durch ein in der Y-Richtung verlaufendes Feld unter keinen Umständen Dilatationen und Kontraktionen entstehen können. Wohl aber besteht die Möglichkeit, Drehmomente zu erzeugen. Dazu ist erforderlich, daß das Integral von W, genommen über den ganzen Stabquerschnitt, nicht zu Null wird. Unsere Versuche haben nun folgendes gezeigt: 1. Ein über den ganzen Querschnitt homogenes Feld E_y wirkt nicht deformierend. 2. Ändert E_y mit der Koordinate z das Vorzeichen, so tritt Torsion ein. Im zweiten Falle muß demnach jenes Integral einen von Null verschiedenen Wert haben, was nur möglich ist, wenn Z_x oder X_y oder beide Komponenten ebenso wie E_y mit z ihr Vorzeichen ändern. Dies ist in der Tat bei der Torsion der Fall. Nach Voigt** erfüllen nämlich bei der Drillung eines Kristallzylinders um seine Achse unter der Wirkung ausschließlich tangentialer Drucke gegen seine Endflächen die sechs Spannungskomponenten die folgenden Bedingungen:

$$X_x = Y_y = Z_z = Y_z = 0, \tag{17}$$

$$X_y = a\,z, \quad Z_x = -a\,y, \tag{18}$$

wo a eine Konstante ist. X_y hat die geforderte Richtungsabhängigkeit, während Z_x nur von y abhängt und somit gar nicht in Betracht kommt.

Die gegebene Ableitung unterliegt der folgenden Beschränkung. Die beiden Spannungskomponenten in (18) stellen sich nämlich nach Voigt dar als die Differentialquotienten

$$X_y = \frac{\partial \Omega}{\partial z}, \quad Z_x = -\frac{\partial \Omega}{\partial y}, \tag{19}$$

* W. Voigt, l. c. S. 817 u. 859.

** l. c. S. 881, wo aber die Stabachse in die Z-Richtung und nicht, wie hier, in die X-Richtung fällt.

wenn $\Omega = 0$ die Gleichung der Randkurve des Zylinderquerschnittes bedeutet. Da nun nach (18) X_y bzw. Z_x lineare Funktionen von z bzw. y sind, so muß Ω, d. h. die Querschnittskurve, vom zweiten Grade in diesen Größen, also im allgemeinsten Falle eine Ellipse sein. Die oben gezogenen Schlüsse gelten somit nicht ohne weiteres für andere Querschnittsformen. Daß aber auch für beliebige Querschnittsformen unter den Anregungsbedingungen von Fig. 15, II Drillung entsteht, kann man ganz allgemein folgendermaßen erkennen. Bei einer längs der Stabachse gleichförmigen Deformation ist das Drehmoment um diese Achse nach Voigt*

$$N = 2 \int z X_y \, d q. \tag{20}$$

Für einen anderen als elliptischen Querschnitt wird sich nun X_y nicht linear, sondern nach einer anderen Funktion mit z ändern, die wir als Potenzreihe

$$X_y = a + a_1 z + a_2 z^2 + \cdots \tag{21}$$

ansetzen. Die Summe der Glieder mit ungeraden Potenzen in z stellt dann denjenigen Anteil von X_y dar, der einerseits die geforderte Vorzeichenabhängigkeit von z, d. h. die gleiche wie die Feldstärke E_y aufweist, andererseits das Integral in (20) nicht zu 0 werden läßt, also ein endliches Drehmoment liefert.

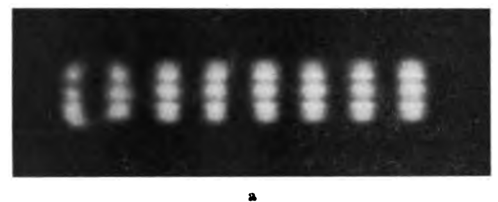
Was endlich den Funktionalzusammenhang zwischen E_y und z anbetrifft, so ist ersichtlich, daß das über den Querschnitt genommene Integral von (16) auch dann noch einen endlichen Wert ergeben kann, wenn E_y nicht mit z das Vorzeichen wechselt, sondern wie bei dem oben beschriebenen Versuch in der einen Hälfte des Stabquerschnittes Null und in der anderen einen nahezu konstanten Wert hat.

Die Verteilung der piezoelektrischen Ladungen bei Torsionsschwingungen für den einen Stab der Orientierung II von kreisförmigem Querschnitt zeigen die Leuchtbilder Fig. 16. Im Querschnitt** hat man eine Vierteilung, also abwechselnd positives und negatives Vorzeichen der Ladungen. Die Anzahl der Leuchtbüschel (zu je vier im Querschnitt) längs des Stabes ist gleich der Anzahl der Deformationsmaxima, also gleich der Ordnungszahl der Oberschwingungen; die Anregungselektroden saßen am linken Stabende, sie verdecken eine Leuchtbüschelgruppe. Für rechteckigen Querschnitt ist die Ladungsverteilung im Querschnitt bei Torsionsschwingungen von Stäben II etwa die gleiche wie bei Trans-

* l. c. S. 621.

** Der Stabquerschnitt erscheint auf der Photographie infolge der vier Lichtbüschel quadratisch.

versalschwingungen in der Z-Richtung von Stäben I. Zur Anregung von Torsionsschwingungen bei kreisförmigem Querschnitt wurden quadrantenförmige Elektroden benutzt, wie Fig. 17 zeigt. Da die ungefähre Lage



a



b

Fig. 16.

Torsionsschwingung um die X-Achse. Stab in Orientierung II.
Stabdimensionen in mm: $x = 50$. kreisförmiger Querschnitt $2R = 3$.
$k = 9$, $f = 350000$ Hz, $\lambda = 850$ m.
Leuchtbild a gesehen unter 45° gegen Y- und Z-Achse. Leuchtbild b gesehen aus X-Richtung.

der optischen (Z-) Achse im Querschnitt bekannt war, konnte man durch Drehen des Stabes um seine Achse innerhalb der Elektroden die für die Anregung der Schwingungen günstigste Lage der Elektroden relativ zur Y- oder Z-Achse feststellen; es ergab sich so die in Fig. 17 gezeichnete Lage. Bei einer um etwa 45° dagegen versetzten Lage können Schwingungen nicht angeregt werden. Das Maximum der durch Drillungsschwingungen erzeugten piezoelektrischen Ladungen liegt also im Stabquerschnitt unter einem Winkel φ von etwa 45° gegen die Y-Achse.

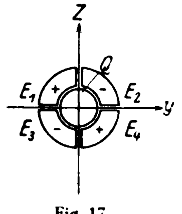


Fig. 17.

Erregung von Torsionsschwingungen bei einem kreisförmigen Stab der Orientierung II.

Der Unterschied in der Ladungsverteilung bei den drei Schwingungsarten ist für einen kreisförmigen Stab II aus den Leuchtbildern Fig. 18 zu ersehen.

Die beobachtete Ladungsverteilung bei der Torsion erklärt sich aus der Theorie auf folgende Weise.

Die elektrische Polarisation P_y in Richtung der Y-Achse ist nach Voigt* [vgl. auch Formel (16)] für Quarz bei statischer Deformation

$$P_y = d_{14} Z_x + 2\,d_{11} X_y. \tag{22}$$

Nach Formel (18) gilt nun bei der statischen Drillung von Kreiszylindern

$$\left.\begin{aligned} Z_x &= -ay = -ar\cos\varphi, \\ X_y &= az = ar\sin\varphi, \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

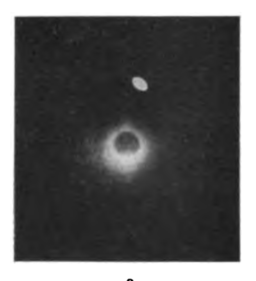
wenn wir Polarkoordinaten r, φ einführen.

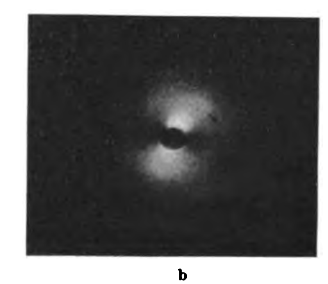
* l. c. S. 859. Bei Voigt findet sich S. 885ff. für die Ladungsverteilung bei Drillung eine andere Ableitung als die hier gegebene, die in allgemeiner Form für beliebige Kristalle gilt.

Die Dichte der Flächenladung unter dem Winkel φ ist dann, wenn $r = R$ den Radius des Zylinders bedeutet,

$$\sigma_\varphi = aR(-d_{14}\cos\varphi + 2\,d_{11}\sin\varphi)\cos\varphi$$
$$= aR\,d_{14}\left(\frac{d_{11}}{d_{14}}\sin 2\,\varphi - \cos^2\varphi\right); \tag{24}$$

sie setzt sich also aus zwei Anteilen zusammen: der eine, zu $\sin 2\,\varphi$ proportionale Teil $(\sigma_\varphi)_1$ liefert in den vier Quadranten abwechselnd positive und negative Ladungen mit Höchstwerten unter 45° usw., die also über den Umfang summiert Null ergeben; der zweite, zu $\cos^2\varphi$ proportionale Teil $(\sigma_\varphi)_2$ behält rings um den Umfang sein Vorzeichen, muß demnach


a


b

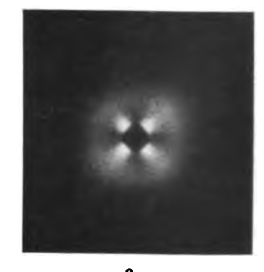

c

Fig. 18.
Stäbe kreisförmigen Querschnittes in Orientierung II.
Leuchtbilder gesehen aus X-Richtung (Stabachse).
a longitudinale Schwingung, b transversale Schwingung, c Torsionsschwingung.

sein Äquivalent in einer Raumladung entgegengesetzten Vorzeichens finden. Der Gesamtwert von σ_φ wird Null für die vier Winkel

$$\varphi_{\min} = 90^0 \text{ bzw.} = 270^0 \text{ bzw.} = \operatorname{arctg}\frac{d_{14}}{2\,d_{11}}, \tag{25}$$

und aus $\dfrac{\partial\sigma_\varphi}{\partial\varphi} = 0$ findet man 2×2 entgegengesetzt gleiche Maxima für

$$\operatorname{tg} 2\,\varphi_{\max} = -\frac{2\,d_{11}}{d_{14}}. \tag{26}$$

Die Dichte der Raumladung ergibt sich aus (22) und (23) zu

$$\varrho = -\frac{\partial P_y}{\partial y} = d_{14}\,a. \tag{27}$$

Die gesamte Raumladung in einem Volumen mit der Zylinderlänge 1 wird

$$q_\varrho = d_{14}\,a\,\pi R^2 \tag{28}$$

und die gesamte Flächenladung

$$q_\sigma = \int_0^{2\pi}(\sigma_\varphi)_2\,R\,d\varphi = -d_{14}\,a\,R^2\int_0^{2\pi}\cos^2\varphi\,d\varphi = -d_{14}\,a\,\pi\,R^2.$$

Es ist also, wie es sein muß, $q_0 = -q_u$.

Bei Schwingungen ändern sich nun die Spannungskomponenten Z_x und X_y in (22) längs des Zylinders nach ein und derselben Funktion von x, die wir für Drillungschwingungen ebenso wie für Dehnungsschwingungen in Abschnitt 3 gleich $\cos\frac{k\pi x}{2 x_s}$ setzen können. Die oben gegebene Ableitung bleibt jedoch unverändert bestehen, nur ist an Stelle von a überall $a\cos\frac{k\pi x}{2 x_s}$ zu setzen; durch die Änderung der Deformation längs des Stabes entstehen hier, anders wie bei longitudinalen und transversalen Schwingungen von Stäben II, keine Raumladungen. Die Verteilung der Ladungen im Querschnitt ist bei Schwingungen die gleiche wie im statischen Falle; in diesem sind längs des Stabes die Ladungen konstant, bei Schwingungen ändern sie sich ebenso wie die Deformationen und erreichen an derselben Stelle wie die letzteren ihr Maximum, im Einklang mit der Beobachtung.

Setzt man nach Messungen von Riecke und Voigt* $d_{11} = -6{,}45 \cdot 10^{-8}$, $d_{14} = 1{,}45 \cdot 10^{-8}$ in absolutem Maße, so erhält man aus (25) und (26) für die vier Winkel, bei denen die Absolutwerte der Ladungen Maxima haben bzw. Null werden, die Werte:

$$\varphi_{\max} = 41^0\,47', \quad 131^0\,47', \quad 221^0\,47', \quad 311^0\,47';$$
$$\varphi_{\min} = 90^0 \quad, \quad 173^0\,35', \quad 270^0 \quad, \quad 353^0\,35'.$$

Die Symmetrie in der Verteilung der Höchstwerte bezüglich der Koordinatenachsen, die unsere nur rohe Beobachtung ergibt, ist also nicht genau erfüllt. Außerdem sind die positiven und negativen Höchstwerte nicht genau gleich groß. Da d_{11} etwa 4,5 mal größer als d_{14} ist, so folgt aus (24) und (27), daß die Dichte der Raumladungen beträchtlich kleiner ist als die der Flächenladungen.

10. Erregung von Torsionsschwingungen um die Y-Achse (Staborientierung I). Die hierzu benutzte Anordnung Fig. 19, IA enthält ebenso wie bei Stäben II in Fig. 15 vier in der Z-Richtung übereinanderliegende Elektroden, die aber jetzt anders gepolt sind wie früher. Torsionsschwingungen ließen sich bei Stäben I sehr viel schwerer anregen als bei Stäben II; für die niedrigsten Ordnungen gelang es uns bisher überhaupt nicht. Bei 43 mm Stablänge konnten wir erst von $k = 4$ ab bis $k = 12$ Leuchterscheinungen im Vakuum beobachten und

* E. Riecke und W. Voigt, Wied. Ann. 45, 523, 1892; Voigt, l. c. S. 869.



nur noch für $k = 3$ das Entstehen von Schwingungen akustisch mit Sicherheit nachweisen. Bei längeren Stäben war das Ergebnis der Versuche noch ungünstiger.

Diese Beobachtungen führten zu dem Schlusse, daß in der Anordnung Fig. 19, IA nur schwache Streufeldkomponenten für das Entstehen der Drillung wirksam sein können. Machte man nach entsprechenden Überlegungen wie in Abschnitt 9 die Länge der Elektroden größer als die Stablänge, so wurden die Amplituden der Schwingungen niedriger Ordnung keineswegs größer; es entstanden vielmehr überhaupt keine Schwingungen mehr. Demnach mußten die in die Richtung der Y-Achse, also der Stabachse fallenden Streukomponenten die für die Torsion wirksamen sein. Solche Komponenten entstehen bei der Anordnung Fig. 19, IA nur nahe an den zur X-Achse senkrechten Stabflächen mit dem durch Pfeile (in der Ansicht a) angedeuteten Richtungssinn; sie haben in der bezüglich der Z-Richtung unteren Stabhälfte das entgegengesetzte Vorzeichen wie in der oberen, wie es in dem (seitlich der Elektroden durch den Stab gelegten) Querschnitt b aus den Polaritätszeichen $+$ und $-$ ersichtlich ist. Die wirksame Feldkomponente E_y ändert also im Querschnitt längs der Z-Achse ihr Vorzeichen. Daß dadurch eine Bedingung für das Entstehen der Drillung erfüllt ist, ergibt sich durch eine ähnliche Beweisführung wie oben bei der Torsion von Stäben I. Aus der Gleichung (18) ergibt sich nämlich hier, durch zyklische Vertauschung der Koordinaten, für die von Null verschiedenen Spannungskomponenten

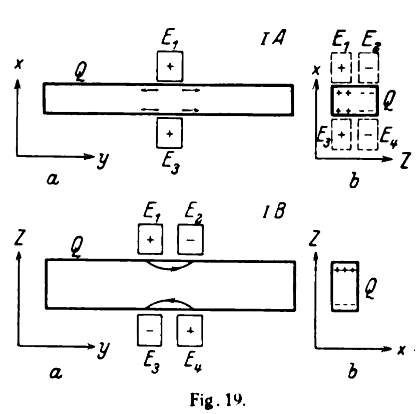


Fig. 19.
Erregung von Torsionsschwingungen um die Y-Achse.

$$X_y = -az, \qquad Y_z = ax, \tag{29}$$

d. h. die Komponente X_y ändert ebenso wie E_y das Vorzeichen mit z, so daß das Integral von W in Gleichung (15) über den Querschnitt einen endlichen Wert hat.

Eine zweite prinzipielle Möglichkeit, Stäbe der Orientierung I zu tordieren, böte sich durch Benutzung von Feldkomponenten E_x, die ebenso wie Y_z im Querschnitt mit x das Vorzeichen wechseln müßten

(etwa wie in Anordnung Fig. 11, Ib). Experimentell führte jedoch eine solche Anordnung deshalb nicht zum Ziel, weil der Modul d_{14} zu klein ist (vgl. Abschnitt 9).

Eine andere Anordnung, die den erforderlichen Vorzeichenwechsel von E_y mit z herstellt, etwas größere Stärke des wirksamen Feldes liefert und deshalb experimentell etwas leichtere Anregung von Schwingungen ermöglichte als Fig. 19, IA, stellt Fig. 19, IB dar; sie ähnelt der Anordnung Fig. 11, IIA, nur haben alle drei Koordinatenachsen eine andere Lage zu den Elektroden. Die gleiche Abänderung in der Anordnung wie in Fig. 11, IIB gegenüber IIA kann man auch an Fig. 19, IB vornehmen; die so entstehende Zweielektrodenanordnung ist jedoch weniger wirksam. Bezüglich der günstigsten Lage der Elektroden in Fig. 19, IA und IB zu den Knoten der zu erregenden Schwingung gilt das gleiche wie bei Fig. 11, IIA und IIB (vgl. S. 626).

Die Ladungsverteilung bei Drillungsschwingungen eines Stabes I zeigt das Leuchtbild Fig. 20 für die Oberschwingung $k = 6$ (in der



Fig. 20.

Torsionsschwingung um die Y-Achse. Stab in Orientierung I.
Stabdimensionen in mm: $x = 1{,}5$, $y = 43$, $z = 1{,}5$.
$k = 6$, $f = 218\,400$ Hz, $\lambda = 1373$ m.
Leuchtbild aus X-Richtung gesehen.

Mitte sitzen die Elektroden). Man erkennt, daß auch an den Stabenden, also an den Deformationsknoten, Lichtbüschel vorhanden sind, die nur von Raumladungen herrühren können. Im übrigen läßt die charakteristische ungleichmäßige Verteilung der Ladungen auf den zur X-Achse senkrechten Flächen das Leuchtbild sehr kompliziert erscheinen. In Wirklichkeit besteht gleichwohl über die Ordnungszahl k kein Zweifel, wenn man die mit wachsender Ordnung eintretenden Änderungen des aus der Z-Richtung beschauten Leuchtbildes in Betracht zieht. k ist gleich $n - 1$, wenn n die Ordnungszahl der einzelnen Lichtbüschel längs einer Kante ist.

Aus der Theorie ergibt sich die Ladungsverteilung bei Schwingungen für kreisförmigen Querschnitt durch folgende Rechnung. Für die Polarisationen P_x und P_y gilt [vgl. Formel (15)], da alle Spannungskomponenten außer X_y und Y_z gleich Null sind, unter Benutzung von (29)

$$P_x = d_{14} Y_z = d_{14}\, a x \cos \frac{k \pi y}{2 y_s}, \tag{30}$$

$$P_y = -2\, d_{11} X_y = 2\, d_{11}\, a z \cos \frac{k \pi y}{2 y_s}. \tag{31}$$

Die Dichte der Raumladung wird

$$\begin{aligned} \varrho &= -\left(\frac{\partial P_x}{\partial x} + \frac{\partial P_y}{\partial y}\right) \\ &= -a\left(d_{14} \cos \frac{k\pi y}{2 y_s} - 2\, d_{11}\, z \frac{k\pi}{2 y_s} \sin \frac{k\pi y}{2 y_s}\right) = -a\,(\varrho_1 - \varrho_2). \end{aligned} \tag{32}$$

Flächenladungen treten an den Stirnflächen ($y = y_s$) nur bei statischer Drillung, nicht aber bei Schwingungen auf, weil hier der Kosinus in (31) Null wird. Für die Mantelfläche des Zylinders wird die Flächendichte an der Stelle R, φ

$$\sigma = P_x \cos \varphi = d_{14}\, a R \cos^2 \varphi \cos \frac{k\pi y}{2 y_s}, \tag{33}$$

also die Gesamtladung für den Zylinderumfang

$$q_0 = \int_0^{2\pi} \sigma R\, d\varphi = d_{14}\, a \pi R^2 \cos \frac{k\pi y}{2 y_s}, \tag{34}$$

die ihr negatives Äquivalent in der der Dichte ϱ_1 entsprechenden Raumladung im Querschnitt findet. Die Dichte ϱ_2 ist durch die örtliche Änderung von P_y, d. h. X_y längs des Stabes bedingt, also bei statischer Drillung gleich Null; sie erreicht bei Schwingungen, in Einklang mit der Beobachtung, im Deformationsminimum also Bewegungsmaximum, ihren Höchstwert und ändert das Vorzeichen mit z sowie von einem Bewegungsmaximum zum nächsten. Die Ladungsdichten σ und ϱ_1 hängen von dem numerisch kleinen Modul d_{14} ab, während in ϱ_2 der 9 mal größere Faktor $2\, d_{11}$ eingeht. Deshalb leuchtet der Stab in Fig. 20 am stärksten an den Bewegungsbäuchen; die Lichtbüschel an den Stabenden sind schwächer als die übrigen aus demselben Grunde wie in Fig. 4, II bei Dehnungsschwingungen von Stäben II.

Der Einfluß der Ladungen σ und ϱ_1 wird in Fig. 20 aus der gegenseitigen Verschiebung der Leuchtbüschellagen an der oberen und unteren Stabkante sichtbar, und zwar ist diese Verzerrung des Leuchtbildes

darauf zurückzuführen, erstens daß an ein und derselben Stelle y die Dichte σ auf dem ganzen Umfang, sowie ϱ_1 im ganzen Querschnitt dasselbe Vorzeichen haben, während ϱ_2 mit z das Vorzeichen wechselt, zweitens daß die Maxima von σ und ϱ_1 gegen die von ϱ_2 um eine viertel Wellenlänge verschoben sind.

Die Feldverteilung in der Umgebung von Stäben I bei Drillungsschwingungen ist wesentlich anders als im statischen Falle. Daß der oben angeführte (S. 623) Satz von Voigt bei gleichförmiger Drillung von Stäben I Gültigkeit hat, erkennt man aus den Formeln (32), (33), wenn man $\cos \frac{k \pi y}{y_s} = 1$, also $\varrho_2 = 0$ setzt: bei $\varphi = 0^0$ und $\varphi = 180^0$ wirken die positiven Maxima von σ, in der dazu senkrechten Richtung, wo $\sigma = 0$ ist, die negativen Raumladungen nach außen.

Vergleicht man die Formeln (32) und (33) mit den entsprechenden Formeln (24) und (27) bei Stäben II, so sieht man, daß bei diesen Flächenladungen, bei Stäben I, Raumladungen die Hauptrolle bei der Glimmentladung spielen.

11. Torsionsschwingungen um die Z-Achse. Der Vollständigkeit halber sei auch dieser Fall, der mit Rücksicht auf die oben erwähnten Versuche von Röntgen Interesse hat, hier behandelt, obwohl wir bisher keine experimentellen Unterlagen dafür gewonnen haben. Es ergibt sich nämlich für diese Staborientierung die prinzipielle Möglichkeit, Torsionsschwingungen piezoelektrisch anzuregen, während nach Voigt eine statische Drillung durch elektrische Felder unmöglich ist. Für die elastischen Tangentialspannungen gelten bei kreisförmigem Querschnitt die den Formeln (18) entsprechenden Beziehungen

$$Y_z = -a x, \qquad Z_x = a y, \tag{35}$$

woraus sich, analog wie in Abschnitt 9 und 10, ergibt:

$$Y_z = -a x \cos \frac{k \pi z}{2 z_s}, \qquad Z_x = a y \cos \frac{k \pi z}{2 z_s}, \tag{36}$$

$$P_x = -d_{14} a x \cos \frac{k \pi z}{2 z_s}, \qquad P_y = -d_{14} a y \cos \frac{k \pi z}{2 z_s}, \tag{37}$$

$$\sigma_\varphi = P_x \cos \varphi + P_y \sin \varphi,$$

oder, wenn man $x = r \cos \varphi$, $y = r \sin \varphi$ setzt,

$$\sigma_\varphi = -d_{14} a r \cos \frac{k \pi z}{2 z_s} \tag{38}$$

und

$$\varrho = -\left(\frac{\partial P_x}{\partial x} + \frac{\partial P_y}{\partial y}\right) = 2 d_{14} a \cos \frac{k \pi z}{2 z_s}. \tag{39}$$

Für jeden Querschnitt z ist also die Ladung $2\pi R \sigma_\varphi$ auf dem Umfang entgegengesetzt gleich der Raumladung $\pi R^2 \varrho$.

Bei statischer Drillung $\left(\cos \frac{k \pi z}{2 z_\varkappa} = 1\right)$ umhüllt die gleichmäßig über den Mantel und längs des Zylinders verteilte Flächenladung die ihr äquivalente Raumladung vollständig: es können demnach keine elektrischen Feldlinien nach außen verlaufen und ein äußeres Feld kann umgekehrt keine statische Drillung bewirken. Dabei ist die Randwirkung an den Enden des Stabes außer acht gelassen. Im Falle von Schwingungen hingegen ändern Raum- und Flächenladungen längs des Stabes periodisch das Vorzeichen, und bei kleiner Länge der stehenden elastischen Welle muß auch außerhalb des Stabes ein elektrisches Feld vorhanden sein. Andererseits kann man ein Feld, das im Quarz den erforderlichen Verlauf hat, mit Hilfe von vier Elektroden (ähnlich wie in Anordnung Fig. 11, I) leicht erzeugen und demnach prinzipiell Torsionsschwingungen anregen. Experimentell ist uns dies wegen der geringen Größe des hier allein zur Wirkung kommenden Moduls d_{14} bisher nicht gelungen. Doch dürften Oberschwingungen durch Anwendung einer Mehrzahl von Elektrodengruppen zu je vieren, die längs des Stabes der jeweiligen Lage der Deformationsmaxima entsprechend zu verteilen wären, hinreichend kräftig anregbar sein. Für die Erregung von Torsionsschwingungen ist also die eben behandelte Staborientierung noch ungünstiger als die Orientierung I: bei weitem am besten ist die Orientierung II.

12. Unterschiede in der Anregbarkeit der drei Schwingungsarten. Sie beruhen im wesentlichen darauf, daß bei einigen der beschriebenen Anordnungen nahezu das gesamte erzeugte elektrische Feld zur Wirkung kommt, bei anderen aber nur ein mehr oder weniger großer Bruchteil des Gesamtfeldes. Im ersten Falle sind die Schwingungen leicht, im zweiten schwerer anregbar. Die Antwort auf die praktische Frage, wie man jede der drei Schwingungsarten am zweckmäßigsten anregt, ist danach folgende: Für longitudinale Schwingungen nach Anordnung Fig. 2, I mit Stäben I, für transversale nach Fig. 8, I mit Stäben I, für Torsionsschwingungen nach Fig. 15, II mit Stäben II. Dies sind diejenigen Anordnungen, bei denen sich durch statische elektrische Felder eine längs des Stabes gleichförmige Dehnung, Biegung oder Drillung bewirken läßt, während alle übrigen Anordnungen im statischen Falle nur in einem kurzen Längsstück des Stabes Deformationen ergeben oder überhaupt wirkungslos sind. Die Unterschiede in der Wirkung der verschiedenen Anordnungen nehmen mit zunehmender Ordnung der Schwingungen immer

mehr ab, sie sind bei sehr hohen Frequenzen unmerklich, bei den niedrigsten Frequenzen (etwa 1000 Hz) der transversalen Eigenschwingung kleinster Ordnung aber beträchtlich. In Anordnung Fig. 8, I konnten wir einen 80 mm langen Stab von $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ in seiner transversalen Grundschwingung ($k = 1$, $f = 1300$ Hz) im Vakuum leuchtend anregen; die Anordnung Fig. 11, I, in der nach Abschnitt 7 die Schwingung $k = 1$ aus prinzipiellen Gründen überhaupt nicht angeregt werden kann, ist im Niederfrequenzbereich ebenso wie die Anordnungen Fig. 8, II und Fig. 11, II A und B bedeutend ungünstiger. In den drei letztgenannten Anordnungen kann man die Leuchterscheinung bei Schwingungen niedrigster Ordnung nicht erzeugen. Eine Ausnahmestellung nimmt die Anordnung Fig. 15, I ein, in dieser sind Torsionsschwingungen jeder Ordnung schwer anregbar

Ein weiterer Unterschied in der Anregbarkeit der drei Schwingungsarten, der jedoch nur bei normalem Luftdruck, dann aber sehr erheblich in Betracht kommt, ist auf den Luftwiderstand zurückzuführen. Offenbar rührt dieser bei Schwingungen nur zum geringsten Teil von der Luft. reibung, sondern hauptsächlich von der Trägheit der Luft her, die durch den schwingenden Stab in schnelle periodische Bewegungen gesetzt wird. Verhältnismäßig klein ist der Luftwiderstand bei longitudinalen Stabschwingungen, weil die Luft hier nur durch die kleinen Stirnflächen des Stabes bewegt wird, etwas größer bei longitudinalen Plattenschwingungen. Bei transversalen Schwingungen aber, sowie bei Torsionsschwingungen. von rechteckigen Stäben, wo die Luft längs des ganzen Stabes mitbewegt wird, ist der dämpfende Einfluß des Luftwiderstandes bei höheren Frequenzen so groß, daß die Amplitude der Schwingungen äußerst klein bleibt. Dies läßt sich experimentell in einfacher Weise demonstrieren. Man erregt eine transversale Oberschwingung von einigen 100000 Hz und stellt auf große Lautstärke des Schwebungstones der akustischen Methode von Cady, etwa unter Benutzung eines Lautsprechers, ein. Läßt man nun langsam Luft in das Vakuumgefäß strömen, so wird der Schwebungston allmählich immer lautschwächer, um schließlich ganz zu verschwinden. Transversalschwingungen hoher Frequenz kann man also nur im Vakuum mit merklicher Amplitude anregen und nach Cadys Methode bei gewöhnlichem Luftdruck überhaupt nicht beobachten. Dasselbe gilt für Torsionsschwingungen von rechteckigem Querschnitt. Am geringsten, noch kleiner als bei longitudinalen Stabschwingungen, ist die Dämpfung durch Luft von Atmosphärendruck bei Torsionsschwingungen von Stäben mit kreisförmigem Querschnitt, weil in diesem Falle Luft überhaupt nicht bewegt wird, der Luftwiderstand also nur in Luftreibung

besteht. In einem Vakuum von 0,3 bis 1,5 mm Hg, wie wir es anwandten, fallen die auf dem Luftwiderstand beruhenden Unterschiede fort.

Ein Vergleich der verschiedenen Elektrodenanordnungen lehrt, daß man in derselben Anordnung je nach der Orientierung des Stabes verschiedene Schwingungsarten erhält und daß man für beide Orientierungen und alle drei Schwingungsarten mit drei verschiedenen Anordnungen auskommt, nämlich: a) mit zwei Elektroden, b) mit vier Elektroden, zu je zwei nebeneinander angeordnet, c) mit vier Elektroden, zu je zwei übereinander angeordnet.

13. Experimentelle Einzelheiten der Versuchsanordnung. a) Montierung der Stäbe und Anregungselektroden; Vakuumgefäß und Gasdruck, Abmessungen der Stäbe. Da es für die vorliegenden Untersuchungen zunächst nicht darauf ankam, dauernd unveränderliche Frequenznormale zu konstruieren, war eine möglichst einfache Montierung der Stäbe zweckmäßig. Die Anregungselektroden wurden auf eine glatte Hartgummiplatte aufgeschraubt, auf welcher der Quarzstab zwischen den Elektroden leicht beweglich auflag. Der Stab konnte so auf die einfachste Weise, auch im Vakuum, durch leichtes Klopfen an dem etwas geneigten Vakuumrohr in die für die Erregung der jeweiligen Schwingung günstigste Lage (vgl. Abschnitt 5) verschoben werden. Reibung des Stabes auf der Unterlage machte sich bei hohen Frequenzen nur in einzelnen Fällen (z. B. bei den schwer erregbaren Torsionsschwingungen von Stäben I) störend bemerkbar, wohl aber meist bei den niedrigen transversalen Eigenschwingungen. Um die Reibung herabzusetzen, wurden dann an der Hartgummiplatte zwei Stahlnadeln befestigt, auf welche der Stab an zwei Bewegungsknoten seiner jeweiligen Schwingung auflag.

Der Zwischenraum zwischen Stab und Elektroden wurde, um die Feldstärke im Quarz möglichst groß zu machen, sehr klein gehalten. Störungen der Schwingungen durch Anliegen des Stabes an den Elektroden wurden nur bei langsameren Schwingungen (Torsionsgrundschwingung langer Stäbe II und Transversalschwingungen niedrigerer Ordnung) beobachtet, sie waren bisweilen auch durch kleine, zwischen Elektroden und Stab befindliche Staubteilchen bedingt. Durch geringe Vergrößerung des Zwischenraumes ließen sich diese Störungen beseitigen oder doch herabsetzen. Bei den langsamsten Transversalschwingungen genügte es nicht, den Stab frei beweglich auf Stahlnadeln aufliegen zu lassen; er gerät in unregelmäßige Bewegungen, schlägt unter starkem Klirren an die Elektroden an und verschiebt sich mit seinen Knoten von den Nadeln

fort, so daß die Ausbildung größerer Schwingungsamplituden unmöglich und die Genauigkeit der Resonanzeinstellung beeinträchtigt wird. Es war daher notwendig, den Stab mittels Zwirnsfäden an zwei Bewegungsknoten festzuhalten; die Elektroden waren dann verstellbar montiert, so daß sie in die für die Anregung jeweils günstigste Lage zum Stab gebracht werden konnten, sie dürfen den Stab nicht berühren.

In den Anordnungen Fig. 8, II und 11 genügten bei Transversalschwingungen niedriger Ordnung zwei bzw. vier Elektroden nicht, um für die Beobachtung ausreichende Schwingungsamplituden zu erzeugen; dann wurden zwei Gruppen von je zwei bzw. vier Elektroden an zwei um eine ganze oder halbe Wellenlänge voneinander entfernten Deformationsbäuchen angeordnet und so parallel geschaltet, daß sie sich in ihrer Wirkung unterstützten.

Um die nach Abschnitt 4 zur Feststellung der Resonanz dienende Leuchterscheinung zu erzeugen, wurden die Quarzstäbe, in der oben beschriebenen Weise fertig montiert, in ein zylindrisches Glasgefäß gebracht, das einerseits mit einer Pumpapparatur in Verbindung stand, andererseits durch einen Gummistopfen verschlossen war. Die Zuleitungsdrähte zu den Anregungselektroden wurden durch den Stopfen eingeführt. Der für die Leuchterscheinung günstigste Luftdruck im Gefäß betrug bei den meisten Schwingungen 0,3 bis 0,5 mm Hg. Bei schwer erregbaren Schwingungen setzt die piezoelektrische Glimmentladung meist leichter bei höheren Gasdrucken (bis zu einigen Millimetern) ein, aber oft ungleichmäßig über die ganze Stablänge und bezüglich des Stabquerschnittes. Bisweilen erhielt man ein gut ausgebildetes Leuchtbild nur in ganz schmalem Druckbereich. Die piezoelektrische Glimmentladung ist in der Regel intermittierend *, ihr Einsetzen kann man daher auch mit Hilfe eines Telephons an dem Auftreten eines Tones von der Intermittenzfrequenz beobachten.

Einige Quarzstäbe waren als Frequenznormale, von Seiden- oder Zwirnsfäden zwischen zwei Glas- oder Metallstangen gehalten *, in ein Glasgefäß allseitig eingeschlossen, das mit einem Neon-Heliumgemisch von einigen Millimetern Druck gefüllt wurde. Hartgummi wurde hier bei der Montierung vermieden. Für Transversalschwingungen niedrigerer Ordnung müssen die Fäden an den Bewegungsknoten sitzen. Ein so montierter Stab läßt sich dann immer nur in einer transversalen Oberschwingung erregen, außerdem aber noch in einer Anzahl longitudinaler

* E. Giebe und A. Scheibe, Elektrot. ZS. **47**, 380, 1926.

Oberschwingungen, für deren Anregung der Befestigungspunkt der Haltefäden, bei nicht zu fester Bindung, belanglos ist. Um beide Schwingungsarten an ein und demselben festmontierten Stab der Orientierung I erregen zu können, führt man die Zuleitung zu den vier Elektroden in der Anordnung Fig. 8, I getrennt aus dem Vakuum heraus, kann dann entweder je zwei nebeneinander oder je zwei diagonal gegenüberliegende Elektroden parallel schalten und so nach Belieben die Anregungsbedingungen für longitudinale (Fig. 2, I) oder die für transversale Schwingungen (Fig. 8, I) herstellen.

Die Abmessungen der Stäbe waren meist folgende: Höhe z in Richtung der optischen Achse 3 mm (in je einem Falle 1,5 und 6 mm), Dicke 1,5 mm, Länge bis zu 100 mm. Die Elektroden hatten in Richtung der Stabachse in der Regel eine Länge von 5 mm, bei den langsamsten Schwingungen, den transversalen Grundschwingungen, 20 bis 35 mm, bei Oberschwingungen höchster Ordnung bis herab zu 1 mm. Die Höhe z der Elektroden war 3 mm, bei zwei in der Z-Richtung übereinanderliegenden Elektroden (vgl. die Anordnungen Fig. 8, I und 15), die dann durch ein zwischengelegtes Hartgummi- oder Glimmerplättchen voneinander isoliert waren, 1 mm und weniger.

b) Sender, Sekundärkreis, Verstärker. In Anbetracht des großen zu umspannenden Frequenzbereiches von etwa 10^3 bis 10^6 Hz wurden drei verschiedene Röhrensender mit den ungefähren Bereichen von 10^3 bis 10^4, 10^4 bis $3 \cdot 10^5$, $3 \cdot 10^5$ bis 10^6 Hz benutzt. Die beiden Hochfrequenzsender für 10^4 bis 10^6 Hz waren mit ein oder zwei Telefunkenröhren RS 55 I ausgerüstet, wurden mit 600 Volt Anoden- und 9,5 Volt Heizfadenspannung betrieben und lieferten 10 bis 20 Watt Schwingungsenergie; doch würde in den meisten Fällen geringere Leistung ausreichen, wenn auch experimentell weniger bequem sein. Für die niedrigsten Frequenzen wurden meist Senderöhren größerer Leistung (etwa 40 Watt) angewandt. Die Schwingungskreise der Sender enthielten neben Festkondensatoren mindestens zwei Drehkondensatoren, einen für Grob- und einen für Feineinstellung der Senderfrequenz; der letztere muß, da infolge der geringen Dämpfung der Quarzschwingung die Resonanz außerordentlich scharf ist, eine Frequenzregelung innerhalb 0,1 ‰ gestatten, bei dem von uns hierzu benutzten Drehkondensator betrug die Kapazitätsänderung 0,4 $\mu\mu$F pro Grad. Der zweite Drehkondensator muß andererseits für die Anwendung der akustischen Methode von Cady (Abschnitt 4) recht grobe Kapazitätsänderungen ermöglichen, weil der bei dieser zu beobachtende Schwebungston nur durch starke und schnell

ausgeführte Frequenzänderung gut hörbar wird. Oft war es zweckmäßig, noch einen dritten Drehkondensator mittleren Variationsbereiches hinzuzuschalten.

Der „Quarzkondensator“, d. h. die Anregungselektroden mit dem Quarzstab, wurde, abgesehen von wenigen Ausnahmefällen, nicht unmittelbar den Kondensatoren im Schwingungskreis des Senders parallel gelegt — dies ist aus verschiedenen Gründen unzweckmäßig —, sondern in Reihe mit zwei Selbstinduktionsspulen 1 und 2 in einen Sekundärkreis eingeschaltet, der aber aus gleich zu erörternden Gründen in der Regel nicht auf die jeweilige Frequenz abgestimmt wurde und deshalb keinen Drehkondensator enthält. Spule 1 wurde mit dem Sender, Spule 2 mit dem Eingangskreis der Verstärkeranordnung gekoppelt. Beide Kopplungen müssen regelbar sein, um die geeigneten Spannungen einerseits am Quarzkondensator, andererseits für das Gitter der Eingangsröhre des Verstärkers zu erhalten. Besonders die Spannung an den Anregungselektroden, die „Anregungsspannung“, muß bei schwer mit ausreichender Amplitude erregbaren elastischen Schwingungen, d. i. bei sehr hohen Oberschwingungen aller Schwingungsarten und bei Transversalschwingungen sehr niedriger Ordnung, fein einreguliert werden können aus folgenden Gründen: Für das Entstehen der Leuchterscheinung, die nach unserer Methode b) (Abschnitt 4) zur Feststellung der Resonanz dient, ist Voraussetzung, daß die durch die Deformationen des schwingenden Quarzstabes erzeugten piezoelektrischen Spannungen höher sind als die Anregungsspannung, welcher jene proportional sind, denn die Glimmentladung wird sich nur dann am Quarzstab ausbilden und nicht zwischen den Elektroden übergehen, wenn die Anregungsspannung unterhalb des Wertes der Zündspannung liegt. In vielen Fällen, ganz besonders bei den leichtest anregbaren Longitudinalschwingungen von Stäben I, sind nun die piezoelektrischen Spannungen wesentlich höher als die Elektrodenzündspannung; dann macht die Erzeugung der Leuchterscheinung am Quarz gar keine Schwierigkeit. Bei den genannten schwer anregbaren elastischen Schwingungen muß man aber mit der Anregungsspannung bis nahe an die Zündspannung herangehen und bedarf daher Hilfsmittel zur Feinregelung der Spannung. Geringe Kopplungsänderungen zwischen Sender und Sekundärkreis, die das möglich machen, bewirkten wir oft durch Drehen der Spule 1 mittels eines Schneckengetriebes oder auch durch einfaches Verschieben der Spule mit der Hand. Lose Kopplung zwischen beiden Kreisen erleichtert die Spannungseinstellung und verhindert, daß bei Kopplungsänderungen neben Änderungen der Sekundärspannung auch



solche der Senderfrequenz eintreten. Deshalb und um auch ohne Abstimmung des Sekundärkreises die erforderliche Anregungsspannung zu erhalten, empfiehlt sich ein Sender von nicht zu geringer Leistung. Die Sekundärkreisabstimmung ist im allgemeinen nicht zweckmäßig, weil in der Nähe der Resonanz zwischen Sender und Sekundärkreis im letzteren schon kleine Änderungen der Senderfrequenz große Änderungen von Strom und Spannung zur Folge haben. Immerhin muß die Selbstinduktion der beiden Spulen 1 und 2 der jeweiligen Frequenz einigermaßen entsprechend ausgewählt werden. Wir benutzten einen leicht auswechselbaren Satz von „Ledion“- und „Honigwaben“-Spulen zu 50 bis 1500 Windungen, wie sie in jedem Rundfunkladen käuflich sind. Nur bei niedrigen Frequenzen, etwa unterhalb 30000 Hz, mußten wir, um genügende Anregungsspannung zu erhalten, einen Drehkondensator zum ungefähren Abstimmen in den Sekundärkreis einschalten, blieben aber auch dann möglichst weit von der Resonanz entfernt.

Für die akustische Beobachtungsmethode von Cady benutzten wir einen Dreiröhrenwiderstandsverstärker (von Loewe, Radiofrequenz) oder einen aus einer Zweifach-Hochfrequenzröhre und einer Dreifach-Niederfrequenzröhre (Loewe) bestehenden Verstärkersatz.

c) Aufsuchen der elastischen Eigenfrequenzen, Resonanzabstimmung. Zum Aufsuchen benutzten wir in der Regel die akustische Methode von Cady. Der bei dieser zur Beobachtung kommende schnell abklingende Interferenzton variabler Frequenz, den wir im folgenden kurz als Schwebungsstoß bezeichnen, hat oft, besonders bei sehr geringer Intensität, nur wenig Klang und ähnelt dann im Telephon mehr einem glucksenden oder knackenden Geräusch von meist unverkennbarem Charakter. Die Lautstärke des Schwebungsstoßes hängt außer von den inneren Verstärkereigenschaften von einer Reihe von Versuchsbedingungen ab: zunächst von der Höhe der piezoelektrischen Spannungen, also von der Amplitude der elastischen Schwingungen und damit von der Höhe der Anregungsspannung, außerdem aber auch von dem Intensitätsverhältnis der durch die piezoelektischen Spannungen im Sekundärkreis erregten und der vom Sender in ihm induzierten elektrischen Schwingungen. Die Größe der Gesamtselbstinduktion im Sekundärkreis, der Grad der Kopplung mit dem Sender und Verstärker, spielt ebenfalls eine Rolle. Durch geeignete Wahl aller Faktoren kann man daher den Schwebungsstoß unter Umständen außerordentlich verstärken, bisweilen überhaupt erst hörbar machen. Bei niedrigen Frequenzen, unterhalb etwa 30000 Hz, versagt die akustische Methode, jedenfalls ist es uns nicht gelungen, in diesem

Bereich Schwebungsstöße hörbar zu machen, dagegen ist die Methode im Bereich von etwa $2 \cdot 10^5$ bis 10^6 Hz sehr empfindlich. Bei sehr hohen Frequenzen liegen die Oberschwingungen der verschiedenen Schwingungstypen sehr nahe beieinander und werden zum Teil auch mehr oder weniger stark in jeder Elektrodenanordnung angeregt, weil bei der dann erforderlichen geringen Elektrodenbreite sehr verzerrte Streufelder im Quarz entstehen. Man hört dann im Telephon bei nahe benachbarten Frequenzen mehrere Schwebungsstöße, ist aber nicht in der Lage, die ihnen entsprechenden elastischen Schwingungen dem Schwingungstyp richtig zuzuordnen, um so weniger, als auch die Ordnungszahlen unbestimmt sind. Die an sich gebotene hohe Verstärkung bringt bei lautschwachen Schwebungsstößen den Nachteil mit sich, daß bei vielen Frequenzen infolge Überlagerung mit den von drahtlosen Stationen ausgesandten Schwingungen sehr laute Schwebungstöne entstehen, insbesondere durch die am Tage fast ununterbrochen tätigen Rundfunkstationen, deren in weiten Frequenzbereichen hörbaren Musik- und Wortübertragungen die Beobachtung nach der akustischen Methode nicht selten unmöglich machen.

Nachdem die Lage einer Eigenfrequenz in der besprochenen Weise ungefähr festgelegt ist, wird zur genauen Abstimmung der Senderfrequenz auf die Eigenfrequenz für ihre Messung die Leuchtmethode angewandt; dabei wird zunächst der Sekundärkreis ziemlich fest mit dem Sender gekoppelt, jedoch ohne daß Glimmentladung zwischen den Elektroden einsetzt. Dann ändert man durch Drehen am Feineinstellkondensator sehr langsam die Senderfrequenz, bis die Leuchterscheinung am Quarz eintritt, engt durch Schwächen der Kopplung den Frequenzbereich des Leuchtens allmählich auf ein Minimum ein und stellt endgültig auf die Mitte dieses Bereichs ein, mit einer Genauigkeit von wenigen Hunderttausendsteln. Bei Frequenzen unterhalb 30000 Hz, wo die akustische Methode zum Aufsuchen der Eigenschwingungen versagt, berechnet man die ungefähre Größe der Frequenz voraus nach den für die verschiedenen Schwingungsarten gültigen Gesetzen mit Hilfe der durch statische Messung von Voigt bekannten Elastizitätsmoduln oder aus den durch die vorliegenden Untersuchungen ermittelten empirischen Formeln. Damit die Resonanz nicht der Beobachtung entgeht, darf man die Senderfrequenz beiderseits des vorausberechneten Wertes nur sehr langsam ändern. Dabei hat sich folgendes Verfahren als zweckmäßig erwiesen. Die Kopplung zwischen Sekundärkreis und Sender wird so fest gewählt, daß eben Glimmentladung zwischen den Elektroden besteht; dann macht sich beim Verändern der

Frequenz der Resonanzpunkt im Glimmlicht durch ein Zucken bemerkbar, das durch die piezoelektrischen Felder des schwingenden Quarzes hervorgerufen wird. Nun schwächt man allmählich die Kopplung wie vorher, bis die Leuchterscheinung am Quarz einsetzt. Das gleiche Verfahren ist auch bei Erregung sehr hoher Oberschwingungen vorteilhaft, überhaupt bei allen schwer anregbaren Schwingungen, wo auch die Anregungsspannung fein einreguliert werden muß. Im hörbaren Frequenzbereich endlich, etwa unterhalb 20000 Hz, findet man die elastischen Eigenfrequenzen am einfachsten folgendermaßen. Der Quarzkondensator wird, bei gewöhnlichem Luftdruck außerhalb des Vakuumgefäßes und zunächst nicht wie nach Abschnitt a) an Fäden montiert, den Kondensatoren im Schwingungskreis des Senders parallel geschaltet. Man beobachtet unmittelbar mit dem Ohr den von den erzwungenen Quarzschwingungen in der Luft erzeugten Ton und stellt durch Frequenzändern auf seine maximale Lautstärke ein. Auch das schon erwähnte Klirren des Stabes sowie das Einsetzen unregelmäßiger Bewegungen gibt ein Kriterium der Resonanz für ein bei höheren Frequenzen unempfindliches Ohr. Nachdem so der Wert der Eigenfrequenz ziemlich genau festgelegt war, wurde dann der Stab an Fäden montiert und ins Vakuum gebracht, zur endgültigen Festlegung der Resonanzfrequenz mit Hilfe der Leuchterscheinung.

14. Anwendung für Frequenznormale. Die durch die beschriebenen Anordnungen gegebene Möglichkeit, außer longitudinalen auch transversale und Torsionsschwingungen piezoelektrisch anzuregen, erhöht die Anzahl der als Normalfrequenzen benutzbaren elastischen Eigenschwingungen eines einzigen Quarzstabes ganz beträchtlich. Die transversalen Eigenschwingungen kleiner Ordnungszahl haben wesentlich niedrigere Frequenzen als die longitudinale Grundschwingung bei gleicher Stablänge. Aus den natürlichen Quarzkristallen sind nur selten homogene Stäbe von mehr als etwa 10 cm Länge erhältlich. Bei Longitudinalschwingungen beträgt daher praktisch die kleinste erreichbare Frequenz etwa 27000 Hz ($\lambda = 11000$ m); die transversale Grundfrequenz eines 10 cm langen Quarzstabes von 1,5 mm Dicke in der Schwingungsrichtung ist etwa 800 Hz. Man kann also jetzt piezoelektrische Resonatoren (ebenso Oszillatoren) auch für hörbare Frequenzen herstellen und in der sehr bequemen Form der leuchtenden Resonatoren benutzen. Besonders auch in demjenigen akustischen Frequenzbereich (oberhalb von etwa 2000 Hz), wo die gebräuchlichen Stimmgabeln aus Stahl manche Mängel haben, stehen damit äußerst präzise Frequenznormale für die Meßtechnik zur Verfügung. Für den Hochfrequenzbereich der drahtlosen Telegraphie

ergeben sich die weiteren Vorteile, daß bei fast ebenso leichter Anregbarkeit die transversalen Eigenfrequenzen infolge ihrer höheren Ordnungszahlen hier viel dichter liegen als die longitudinalen Eigenfrequenzen, daß also im gleichen Frequenzintervall viel mehr Normalfrequenzen für Meßzwecke benutzbar sind, und endlich, daß man für die Herstellung eines Resonators von vorgegebener Frequenz mit viel kürzeren und deshalb leichter homogen zu erhaltenden Stablängen auskommt.

Über die Anzahl, Verteilung und Höhe der in den beschriebenen Anordnungen piezoelektrisch anregbaren Eigenfrequenzen von Quarzstäben, über die Gesetze der drei Schwingungsarten bei hohen Frequenzen, sowie über die Erregung der drei Schwingungsarten bei Quarzringen wird in dieser Zeitschrift demnächst berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Durch den reziproken Piezoeffekt können außer Dehnungsschwingungen, die man bisher allein erzeugen konnte, auch Biegungs- und Drillungsschwingungen angeregt werden.

2. Zur Anregung von Biegungs- und Drillungsschwingungen sind inhomogene elektrische Wechselfelder notwendig; zur Herstellung solcher Felder braucht man im allgemeinen vier, in geeigneter Weise an die erregende Wechselspannung angeschlossene Elektroden. Je nach Schwingungsart und transversaler Schwingungsrichtung, sowie je nach der Orientierung des Quarzstabes zu den Kristallachsen ist Anordnung und Schaltung der Elektroden verschieden.

3. Untersucht wurden Stäbe in zwei verschiedenen Orientierungen I und II zu den Kristallachsen; und zwar lag die Stabachse senkrecht zur Richtung der optischen Achse (Hauptachse), und entweder senkrecht (Orientierung I) oder parallel (Orientierung II) zur Richtung einer der drei elektrischen Achsen (Nebenachsen).

4. Für beide Orientierungen und für alle drei Schwingungsarten kommt man mit drei verschiedenen Anordnungen der felderzeugenden Elektroden aus, nämlich

a) mit zwei Elektroden beiderseits des Stabes,
b) mit vier Elektroden, die zu je zweien beiderseits des Stabes in Richtung seiner Achse nebeneinander angeordnet sind,
c) mit vier Elektroden, die zu je zweien beiderseits des Stabes in Richtung der optischen Achse übereinander angeordnet sind.

5. Transversale Eigenfrequenzen der Stäbe ließen sich bis zur Grundschwingung von etwa 1300 Hz herab piezoelektrisch anregen.



6. Oberschwingungen konnten bei 8 cm langen Stäben bis zur 30. bis 50. Ordnung angeregt werden; je nach Schwingungsart und Staborientierung war die erreichte oberste Grenze verschieden.

7. Transversale Oberschwingungen sowie Torsionsoberschwingungen von rechteckigen Stäben werden oberhalb von etwa 20000 Hz in Luft von Atm.-Druck durch den Luftwiderstand sehr stark gedämpft, und können daher nur im gasverdünnten Raum mit merklicher Amplitude angeregt werden. Bei kreisförmigem Stabquerschnitt ist die Dämpfung durch den Luftwiderstand bei gewöhnlichem Luftdruck für Torsionsschwingungen am kleinsten.

8. Die Verteilung der durch den direkten Piezoeffekt in den schwingenden Stäben erzeugten Ladungen über den Querschnitt und über die Länge der Stäbe wird nach der früher von den Verfassern angegebenen Methode durch Glimmentladung in verdünnten Gasen sichtbar gemacht.

9. Das Einsetzen des Glimmlichtes zeigt die Resonanz zwischen der erregenden elektrischen Schwingung und einer der longitudinalen, transversalen oder Torsions-Eigenschwingungen des Stabes an.

10. Das Aussehen der entstehenden Leuchtbilder läßt, wie an der Hand von Photographien gezeigt wird, die Art der Schwingung sowie ihre Ordnungszahl bis zu den höchst erreichten Ordnungen unmittelbar erkennen.

11. Aus den Leuchtbildern ist ferner ersichtlich, daß bei Schwingungen neben Flächen- auch Raumladungen auftreten, die durch die örtliche Änderung der Deformation bedingt sind. Für longitudinale Schwingungen z. B. treten bei Stäben in Orientierung I nur Flächen-, in Orientierung II nur Raumladungen auf; erstere haben ihr Maximum im Deformationsmaximum, letztere im Deformationsminimum.

12. Die von W. Voigt für statische Deformationen entwickelte mathematische Theorie der Piezoelektrizität wird für den Fall elastischer Schwingungen erweitert. Es zeigt sich, daß die beobachteten Ladungsverteilungen mit der Theorie im Einklang sind.

Über die Festigkeit von Tellurkristallen.

Von **E. Schmid** und **G. Wassermann** in Frankfurt a. M.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Dezember 1927.)

Zerreißversuche an Tellurkristallen zeigen, daß im Orientierungsbereich von 29 bis 90° für den Winkel der querst liegenden Prismenfläche erster Art (Reißfläche) das Gesetz von der Konstanz der Grenznormalspannung gültig ist. Für schrägere Lagen der Prismenflächen bleibt dagegen die Zerreißfestigkeit (allerdings mit größerer Streuung) nahezu konstant. Plastische Deformation konnte nur bei Biegung der Kristalle beobachtet werden.

Die Untersuchungen der Zerreißfestigkeit von Kristallen, die seit einigen Jahren insbesondere auch auf Metallkristalle ausgedehnt worden sind, haben ergeben, daß die beobachteten Festigkeitswerte stets größenordnungsmäßig hinter den theoretisch zu erwartenden zurückbleiben*.

Ferner ist für das Zerreißen von Metallkristallen, sofern es entlang einer Kristallfläche erfolgt, das Bestehen einer einfachen Gesetzmäßigkeit experimentell aufgefunden worden**. Sie besagt, daß für das Zerreißen die Erreichung einer bestimmten, kritischen Normalspannung auf die Spaltfläche (unabhängig von der gleichzeitig wirkenden Schubspannung) maßgebend ist. Die Zerreißfestigkeit der Kristalle ist demnach wesentlich von der Orientierung des Kristallgitters zur Zugachse abhängig***.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es, das über die Gesetzmäßigkeit der „kritischen" Normalspannung vorliegende Beobachtungsmaterial durch Untersuchung weiterer Metallkristalle zu ergänzen. Hierzu schienen, um die durch plastische Dehnung hervorgerufenen Komplikationen auszuscheiden, Kristalle aus einem spröden, undehnbaren Material besonders geeignet. Aus diesem Grunde wurde das Tellur gewählt, das sich durch besonders hohe Sprödigkeit auszeichnet.

I. Herstellung der Kristalle. Für die Herstellung von Metallkristallen stehen heute eine ganze Reihe von Verfahren zur Verfügung.

---

* Zur Erklärung dieser Tatsache nimmt man heute mit A. Smekal vielfach an, daß Gitterfehlstellen — „Lockerstellen" — die geringe Festigkeit realer Kristalle bedingen. Erst höchst verfestigte Realkristalle seien mit dem Idealkristall vergleichbar. (Vgl. A. Smekal, Phys. ZS. **26**, 707, 1925; Mitteil. d. Staatl. Techn. Versuchsamtes Wien **16**, Heft 1—3, 1927; hier finden sich weitere Literaturhinweise.)

** E. Schmid, Verh. d. Intern. Kongr. f. angew. Mechan. S. 342, Delft 1924; M. Georgieff und E. Schmid, ZS. f. Phys. **36**, 759, 1926.

*** Um mit diesem Tatbestand in Übereinstimmung zu bleiben, muß man also eine streng kristallographische Anordnung der Lockerstellen voraussetzen.



Sie lassen sich im wesentlichen in zwei Hauptgruppen einteilen. Bei denen der ersten Gruppe wird die Entstehung großer Kristalle durch Rekristallisation nach vorangegangener, geeigneter plastischer Deformation bewirkt. Bei denen der zweiten Gruppe werden die Kristalle durch entsprechend geleitete Kristallisation der Schmelze erzeugt*.

Nach einigen mißglückten Versuchen mit Hilfe der bekannten Verfahren haben wir die Herstellung der Tellurkristalle nach folgender, einfacher Methode vorgenommen**.

Das zerkleinerte Material (Tellur „Kahlbaum“) wurde in schwer schmelzbare Glasröhrchen von 2 bis 3 mm innerem Durchmesser eingefüllt, die dann in einem elektrischen Ofen auf etwa 300° C erhitzt und gleichzeitig evakuiert wurden. Wenn ein Vakuum von etwa 0,01 mm erreicht war, wurden die Rohre abgeschmolzen.

Das Metall kann nun niedergeschmolzen werden, ohne daß Oxydation oder Verdampfung eintritt. Um eine Beobachtung der Schmelze zu ermöglichen, erfolgt das Erhitzen in der leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners***. Die in der Schmelze vorhandenen Gasblasen müssen möglichst weitgehend entfernt werden, weil sie sonst im erstarrten Metall Hohlräume bilden. Dies gelingt durch kurzes, ruckweises Schütteln des Rohres****.

Durch geeignete Abkühlung ist nun dafür zu sorgen, daß sich beim Erstarren der Schmelze nur ein Kristall bildet. Bei Tellur (und ebenso bei Wismut und Antimon) ist es nicht notwendig, die Kristallisation an einer Stelle besonders engen Querschnittes einzuleiten, da bei ihm die Zahl der Kristallkeime verhältnismäßig gering zu sein scheint. Es genügt hier vielmehr, für gleichmäßige, möglichst langsame Abkühlung der die Metallschmelze enthaltenden Rohre zu sorgen†. Das Rohr mit dem ge-

* G. Sachs, ZS. f. Metallk. **17**, 238, 1925; E. Schmid, ebenda **18**, 90, 1926; H. C. H. Carpenter, Met. Ind. **28**, 543, 1926.

** Das von P. W. Bridgman (Proc. Amer. Acad. **60**, 305, 1925) angegebene Verfahren, nach dem dieser Autor auch Tellurkristalle hergestellt hat, war zur Zeit der Durchführung unserer Versuche noch nicht veröffentlicht.

*** Da die Rohre zuweilen springen, ist beim Erhitzen Vorsicht geboten.

**** Es ist vorteilhaft, das zuerst geschmolzene Metall möglichst weitgehend von Gas zu befreien, ehe man weitere Teile erhitzt. Auch muß man die einmal geschmolzenen Teile dauernd flüssig erhalten, weil sonst beim Wiedererhitzen das Glas leicht springt. Für das Schmelzen und ausreichende Entgasen sind manchmal 15 Minuten und mehr erforderlich.

† Bei anderen Metallen (Zn, Sn, Pb, Cd) konnten Einkristalle dadurch erzielt werden, daß die Röhrchen mit dem geschmolzenen und entgasten Metall langsam durch einen elektrischen Ofen bewegt wurden (vgl. D. R.-P. 442085 und P. W. Bridgman, l. c.).



schmolzenen Metall wird unmittelbar nach Beendigung des Entgasens in ein Temperaturbad gestellt*, und zwar so, daß etwa 1 cm des Metalls sich außerhalb des Bades befindet. Dieses Stück erkaltet dann zuerst, und die Schmelze erstarrt allmählich von oben her, wenn man die Temperatur langsam sinken läßt und durch Rühren des Bades für gleichmäßige Abkühlung Sorge trägt. Sobald die Kristallisation beendet ist, wird das Rohr in Eiswasser abgeschreckt. Dadurch zerspringt das Glas in viele, kleine Stückchen, die sich mit einiger Vorsicht leicht entfernen lassen, ohne daß der Metallstab, der in den meisten Fällen aus einem einzigen Kristall besteht, beschädigt wird. Die größten der auf diese

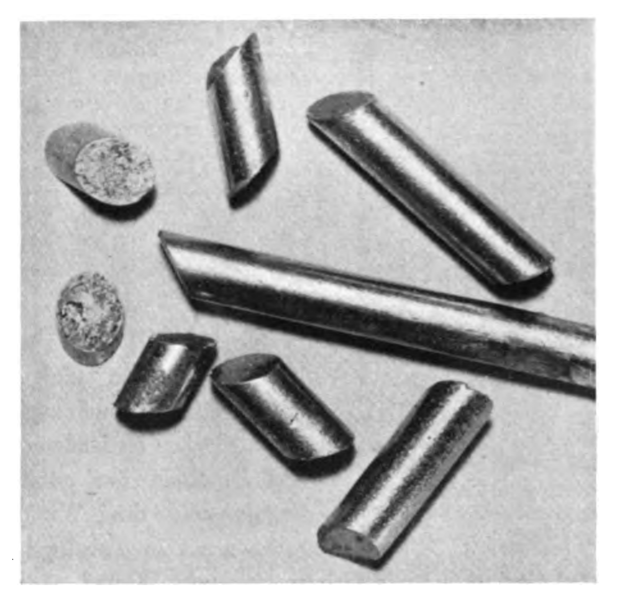


Fig. 1. Spaltstücke von Tellurkristallen. Vergr. = 2,5.

Weise erhaltenen Kristalle waren etwa 10 cm lang bei einem Durchmesser von 2 bis 3 mm.

II. Kristallographische Kennzeichnung der Spaltflächen. Die auf die eben beschriebene Weise hergestellten Tellurkristalle sind sehr spröde und außerordentlich leicht spaltbar. Sie zeigen über den ganzen Querschnitt gehende, glatte, spiegelnde Spaltflächen (Fig. 1).

Nach P. Groth** kristallisiert Tellur trigonal. Röntgenographische Strukturbestimmungen ergaben die Basiskante $a = 4{,}44$ Å; das Achsen-

* Für Tellur wurde eine mit Gas geheizte Salpeterschmelze verwendet.

** P. Groth, Chem. Kristallographie S. 35. Leipzig 1906.

verhältnis $c/a = 1{,}33$*. Im Elementarkörper liegen drei Atome mit den Koordinaten $(0,\ x,\ 0)$, $(x,\ 0,\ \frac{1}{3})$, $(\bar{x},\ \bar{x},\ \frac{2}{3})$. $x = 0{,}269\,a$. Die trigonale Achse ist also eine Schraubenachse.

Die Spaltbarkeit ist nach P. Groth eine vollkommene nach den Prismenflächen erster Art, eine unvollkommene nach der Basis. Es war also anzunehmen, daß die beobachteten Kristallflächen Prismenflächen erster Art darstellen. An jedem Kristall mußten dann drei solcher, sich unter Winkeln von 60° schneidender Flächen vorhanden sein.

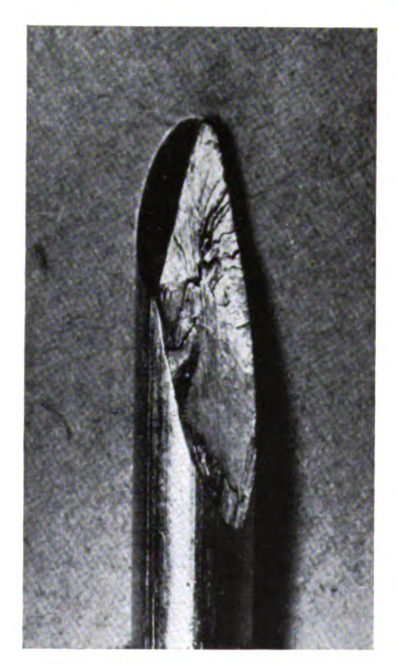


Fig. 2. Reißstelle eines Tellurkristalls mit zwei Prismenflächen erster Art. Vergr. = 5.

Tabelle 1.
Bestimmung der Spaltflächen als Prismenflächen erster Art.

Winkel zwischen zwei Spaltflächen derselben Reißstelle
60° 30′
60 30′
60
61
60
60

Nun zeigten einige Kristalle Reißstellen, die aus zwei verschiedenen Flächen bestanden (vgl. Fig. 2). Das Ergebnis der goniometrischen Bestimmung des Winkels beider Flächen ist in Tabelle 1 enthalten. Man sieht, daß die Flächen mit geringer Streuung Winkel von 60° bilden. Die oben gemachte Annahme über die Identität der Spaltflächen mit Prismenflächen erster Art erscheint somit gerechtfertigt.

In der Tat konnte auch bei solchen Kristallen, die nur eine Reißfläche zeigten, durch Abspalten leicht die zweite und auch die dritte Prismenfläche freigelegt und somit die Spaltbarkeit des Tellurs nach den Prismenflächen erster Art bestätigt werden.

Im Gegensatz zu den meist auftretenden, spiegelnden Prismenebenen zeigte ein Teil der Präparate quer zur Längsrichtung liegende Bruchflächen

* M. K. Slattery, Phys. Rev. **23**, 378, 1923 und **25**, 333, 1925; A. J. Bradley, Phil. Mag. (6) **48**, 477, 1924; S. v. Olshausen, ZS. f. Kristallographie **61**, 463, 1925; G. Wassermann, Dissertation Berlin, 1928.

von völlig unebener, rauher Beschaffenheit und zum Teil muscheligem Aussehen (Fig. 3). Daß es sich in diesen Fällen nicht um Polykristalle handelte, ließ sich durch Abschleifen der Bruchfläche und Ätzen nachweisen. Fig. 4 zeigt einen solchen geätzten Schliff, auf dem im Gegensatz zu einem ebenso behandelten Schliff eines Polykristalls keine Einzelkörner zu erkennen sind (Fig. 5). Es sind lediglich einige Risse zu bemerken, die sich unter Winkeln von nahezu 60° schneiden. Diese in dem spröden Material sehr leicht entstehenden Risse laufen in Richtung der gut



Fig. 3.
Querliegende, unebene Bruchfläche eines Tellurkristalls. Vergr. = 11.

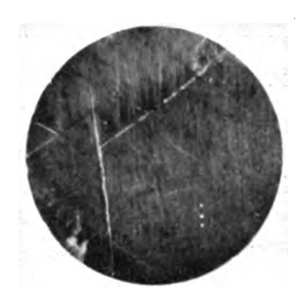


Fig. 4.
Schliff parallel einer querliegenden Bruchfläche. (Geätzt mit konz. HNO_3.) Vergr. = 11.



Fig. 5. Schliff von polykristallinem Tellur. (Geätzt mit konz. HNO_3.) Vergr. = 11.

spaltenden Prismenflächen. Die nahezu 60° betragenden Winkel lassen darauf schließen, daß die Prismenflächen ziemlich senkrecht zur Schliffebene, also parallel zur Drahtachse liegen. Diese Annahme konnte durch Freilegen der drei Prismenflächen mittels Abspalten bestätigt werden. Fig. 6 zeigt eine solche Prismenfläche. Man sieht, daß sie nahezu parallel der Drahtachse verläuft, während die ursprüngliche, unebene Bruchfläche ziemlich quer liegt. Der Winkel zwischen beiden beträgt also ungefähr 90°, und es ist zu vermuten, daß die Bruchfläche, sofern es sich bei ihr überhaupt um eine Kristallfläche handelt, die Basis dar-

stellt. Wegen der unebenen Oberfläche war eine goniometrische Nachprüfung indessen nicht möglich.

III. Bestimmung der Kristallorientierung. Während die Lage der Spaltflächen zueinander bei allen Kristallen die gleiche sein muß, ist



Fig. 6.
Durch Spalten freigelegte, längs im Kristall liegende Prismenfläche erster Art eines Tellurkristalls. Vergr. = 4.

die Lage der Flächen zur Längsachse des Kristalls, die Orientierung, im allgemeinen für jedes Exemplar eine andere. Die Bestimmung der Orientierung erfolgte am Goniometer, und zwar wurden jeweils die drei Winkel χ_1, χ_2, χ_3, welche die drei Prismenflächen mit der Drahtachse bilden, ermittelt.

Zur Vereinfachung der Auswertung wurde mit Hilfe eines Wulffschen Netzes eine stereographische Projektion angefertigt. Der Mittelpunkt der Projektionsebene stellt den Durchstoßpunkt der hexagonalen Achse dar.

Das Ergebnis der Orientierungsbestimmungen mit Hilfe stereographischer Projektion für sämtliche untersuchten Kristalle zeigt Fig. 7*. (Eine Zusammenstellung der Zahlenwerte gibt die Tabelle 2.) Infolge der Symmetrie genügt zur Betrachtung ein Kreissektor von 30°, der von den Prismenflächen erster und zweiter Art begrenzt wird. Jeder der markierten Punkte stellt den Durchstoßpunkt einer Drahtachse dar.

Fig. 7.
Orientierung der untersuchten Kristalle in stereographischer Projektion dargestellt.

* Diese Art der Darstellung ist analog der beispielsweise von G. J. Taylor, C. F. Elam und G. Sachs angewendeten.

Man erkennt, daß der Winkel zwischen hexagonaler Achse und Drahtachse in der Mehrzahl der Fälle sehr klein ist (vgl. Tabelle 2), d. h. die [0001]-Richtung ist als Wachstumsrichtung bevorzugt.

IV. Zerreißversuche. Zur Ausführung von Zerreißversuchen war es vor allem notwendig, eine geeignete Befestigungsart für die Kristalle zu finden. Bei der großen Sprödigkeit des Tellurs war ein Einklemmen in die Backen der Zerreißmaschine nicht möglich, ohne den Kristall zu zerstören. Deshalb wurde jeder Kristall vor dem Versuch in besondere Fassungen eingekittet, die mit genau zentrierten Spitzen auf Bügeln auflagen, welche ihrerseits in die Backen einer Schopperschen Zerreißmaschine eingeklemmt waren* (vgl. Fig. 8). Auf diese Weise wurde zentrische Belastung der Kristalle erzielt. Die Belastungsgeschwindigkeit betrug etwa 2 kg in der Minute.

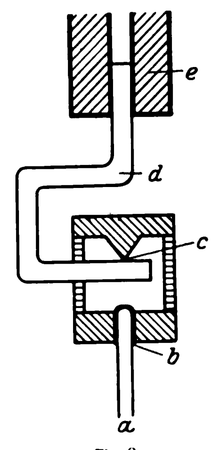


Fig. 8.
Schematische Darstellung der bei den Zerreißversuchen verwendeten Einspannvorrichtung.
a) Kristall.
b) Kitt.
c) Fassung mit Spitzenlagerung.
d) Stahlbügel.
e) Backen der Zerreißmaschine.

Der Bruch erfolgte stets ohne vorherige, plastische Dehnung. Bei der Mehrzahl der Kristalle bestand die Reißstelle aus einer Prismenfläche erster Art; zuweilen traten, wie bereits erwähnt, auch zwei Prismenflächen gleichzeitig auf. Bei Kristallen mit sehr längs liegenden Prismenflächen ($\chi_1 < 14^0$) zeigten sich die schon besprochenen, unregelmäßigen Flächen mit zum Teil muscheligem Bruch.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Zerreißversuche sowie der goniometrischen Orientierungsbestimmungen zusammengestellt. χ_1, χ_2 und χ_3 geben die Winkel zwischen Drahtachse und den drei Prismenflächen an, und zwar ist der größte der drei Winkel stets mit χ_1, der kleinste mit χ_3 bezeichnet. Die Kristalle sind in der Tabelle nach fallendem χ_1 geordnet. Der Winkel zwischen Drahtachse und trigonaler Achse ist mit δ bezeichnet und kann aus der stereographischen Projektion mit Hilfe eines Wulffschen Netzes bestimmt werden. Aus der Zerreißfestigkeit (Z) und dem Winkel χ_1 sind für die querste Prismenfläche, die stets als Reißfläche auftrat**, Normalspannung (N) und maximale Schub-

* Als geeigneter, genügend tragfester Kitt hat sich eine Mischung von 75 % Kolophonium, 20 % Schellack und 5 % Bienenwachs bewährt.

** Ihr kommt die größte Normalspannung zu.

Tabelle 2. Zerreißversuche an Tellurkristallen.

Winkel zwischen Drahtachse und Prismenflächen χ_1	χ_2	χ_3	Winkel (ϑ) zw. Drahtachse und trigon. Achse	Zerreißfestigkeit (Z) kg/mm²	Normalspannung (N) g/mm²	Schubspannung (S) g/mm²
			Kristalle mit Prismenreißflächen.			
78	36	23	80	0,41	392	83
71	40	16	76	0,35	313	108
70	34	24	71	0,38	336	122
69	36	—	71	0,54	471	181
60	29	25	60	0,57	428	246
60	43	11	66	0,51	383	221
52	24	23	52	0,67	416	325
51	43	—	58	0,80	483	391
46	31	12	48	0,94	486	470
46	30	11	48	0,95	492	412
46	36	8	50	0,82	424	407
44	26	13	45	0,85	410	425
39	25	—	40	1,23	487	602
33	17	—	33	1,60	475	731
32	16	15	32	1,55	435	697
32	19	12	32	1,70	477	766
29	16	13	29	1,81	425	768
29	15	13	29	1,78	418	755
28	22	—	30	1,33	293	551
28	26	1	32	1,49	328	604
27	—	10	27	1,70	350	688
26	17	8	26	1,75	336	690
25	16	—	25	1,22	218	467
24	11	11	24	1,81	301	674
23	15	6	24	1,38	213	497
23	16	6	24	1,80	275	646
23	14	9	23	1,84	281	661
23	14	7	23	1,19	183	429
22	21	1	25	1,33	187	462
21	—	1	24	1,20	154	402
20	11	9	20	1,39	163	447
20	13	6	20	1,67	196	537
18	16	3	20	1,74	166	511
17	9	9	17	2,00	171	559
17	13	3	18	1,58	135	439
17	15	—	18	1,91	163	534
14	9	5	14	2,24	131	526
14	10	4	14	1,62	95	380
14	—	1	16	2,00	117	469
13	—	3	14	2,04	103	447
			Kristalle mit unebener Bruchfläche.			
15	7	—	15	2,02	135	505
12	10	1	14	1,60	69	376
11	—	3	12	1,79	65	306
10	6	4	10	1,75	53	299
9	5	—	9	2,04	50	315
7	5	—	7	1,82	27	220
6	6	—	7	2,34	25	243
5	—	2	5	2,12	16	184
1	—	0	1	1,72	5	30

spannung (S) nach den Formeln $N = Z \cdot \sin^2 \chi_1$ und $S = Z \cdot \sin \chi_1 \cdot \cos \chi_1$ berechnet (Spalten 5, 6 und 7 der Tabelle 2). In Fig. 9 ist die Zerreißfestigkeit überdies noch graphisch als Funktion von χ_1 dargestellt.

Man erkennt, daß für χ_1-Werte von 78° bis etwa 30° eine sehr starke Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von der Lage der Spaltfläche besteht. Die Zerreißfestigkeit steigt von etwa 0,4 kg/mm² auf mehr als das Vierfache. Bei weiterer Verkleinerung des Winkels (schrägerer Lage der Prismenspaltfläche entsprechend) tritt nur noch eine sehr geringe Erhöhung der Zerreißfestigkeit ein. Auch bei solchen Kristallen, bei denen infolge noch schrägerer Lage der Prismenfläche ($\chi_1 < 14°$) die

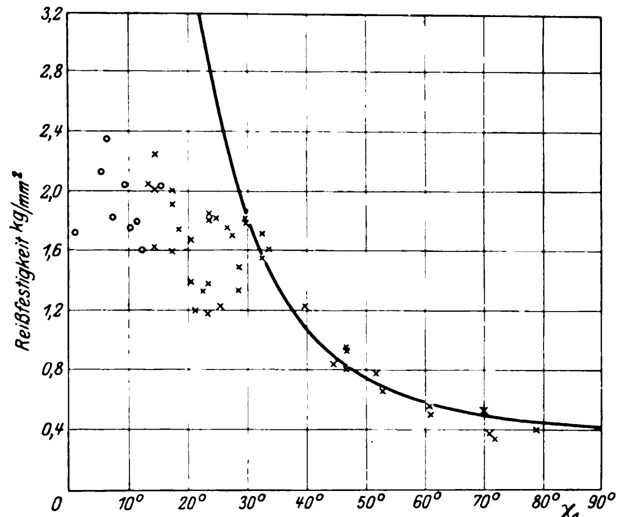


Fig. 9. Zerreißfestigkeit von Tellurkristallen als Funktion des Stellungswinkels χ_1 der querst liegenden Prismenfläche erster Art.
Die ausgezogene Kurve ist mit einer konstanten Grenznormalspannung von 431 g/mm² senkrecht zur Prismenreißfläche berechnet. In den mit ○ bezeichneten Fällen trat nur eine nahezu quer liegende, unebene Bruchfläche auf.

querliegende, muschelige Fläche als Bruchfläche auftritt, ist eine deutliche Änderung der Reißfestigkeitswerte nicht zu bemerken. Die Streuung der Einzelwerte nimmt jedoch mit fallendem χ_1 erheblich zu.

Die Normalspannung auf die Spaltfläche ist dagegen in dem Bereich $78° \geqq \chi_1 \geqq 29°$ merklich konstant geblieben (vgl. Fig. 10). Ihr Mittelwert aus 18 Bestimmungen* beträgt 431 g/mm². Für χ_1-Werte $< 29°$ erfolgt sodann eine deutliche, systematische Abnahme. Bei einem

---

* Da die Ausbeute an Kristallen dieses Orientierungsbereichs nur gering ist, standen mehr Werte nicht zur Verfügung.

Stellungswinkel von 14° beträgt N nur noch ein Viertel des früheren Wertes. Für noch schrägere Lage der Prismenflächen, bei denen diese als Reißflächen gar nicht mehr auftreten, setzt sich der Abfall der Normalspannung fort.

Für Tellurkristalle mit Neigungswinkeln der Prismenspaltfläche zur Zugrichtung von 78° bis etwa 29° hat sich somit dieselbe Gesetzmäßigkeit, nämlich Konstanz der Grenznormalspannung, ergeben, die auch an anderen Kristallen beobachtet worden war. Bei schrägerer Lage der Spaltfläche hingegen ist diese Gesetzmäßigkeit keineswegs mehr erfüllt. Die Normalspannung zur Spaltfläche fällt mit abnehmendem Neigungswinkel zur Zugrichtung stetig ab.

In gleicher Weise versagt das Gesetz von der Konstanz der Normalspannung für jene Orientierungen, bei denen eine Prismenreißfläche nicht

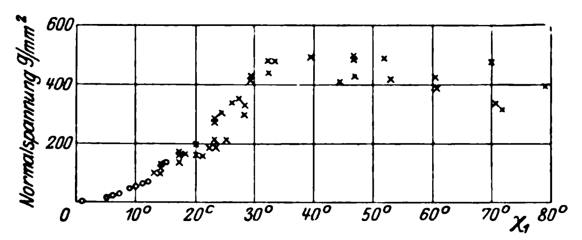


Fig. 10. Orientierungsabhängigkeit der Grenznormalspannung auf die Prismenfläche erster Art. (Darstellung analog der Fig. 9.)

mehr auftritt. Falls nämlich die hier vorhandene Reißfläche eine Kristallfläche ist, so kann es sich nur um die Basis handeln. Wäre nun aber die Normalspannung auf die Basis konstant, so müßte die Zerreißfestigkeit mit abnehmendem χ_1-Winkel (Fig. 9) sinken, um bei $\chi_1 = 0°$ den Wert für die Normalspannung zu erreichen. In Wirklichkeit steigt jedoch auch für diese Orientierungen die Zerreißfestigkeit im Mittel noch an.

Es entsteht nun die Frage, auf welche Weise das für gewisse Gitterorientierungen anormale Verhalten der Kristalle zu erklären ist. Für den Fall, daß für alle Orientierungen das Zerreißen entlang einer Prismenfläche erster Art nach Erreichung einer konstanten, kritischen Normalspannung von 431 g/mm² erfolgen würde, ist in der in die Fig. 9 eingezeichneten Kurve die Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von der Lage der Spaltfläche dargestellt. Man sieht, daß für $\chi_1 \geqq 29°$ die Übereinstimmung mit der Beobachtung gut ist. Mit abnehmendem χ_1-Winkel bleibt dann aber die beobachtete Kristallfestigkeit weit hinter der be-

rechneten, die einen sehr steilen Anstieg aufweist — und bei 15° bereits 6,43 kg/mm² beträgt — zurück*.

Es besteht nun die Möglichkeit, daß die in diesen Fällen auftretende, oft muschelige Reißfläche (Fig. 3) überhaupt nicht mit einer Kristallfläche identisch, sondern daß sie durch kristallographisch gesetzloses Reißen entstanden ist.

Nun tritt aber normales Reißen auch bei solchen Kristallen nicht ein, die noch Prismenflächen mit χ_1-Winkeln zwischen 29° und 14° aufweisen. Es erscheint indessen durchaus möglich, daß bei diesen Stücken das Auftreten der Prismenflächen lediglich auf ein durch den Bruch verursachtes Aufspalten zurückzuführen ist. In der Tat weisen diese Kristalle häufig kleine, querliegende, sehr rauhe Flächen an der Spitze der Reißstelle auf, so daß man annehmen kann, der Bruch sei zuerst an dieser Stelle eingetreten und habe sich dann längs der Prismenflächen fortgesetzt.

Obwohl eine einwandfreie Entscheidung nicht vorliegt, scheint uns doch die Annahme erlaubt, daß die Basis des Tellurs als Reißfläche nicht

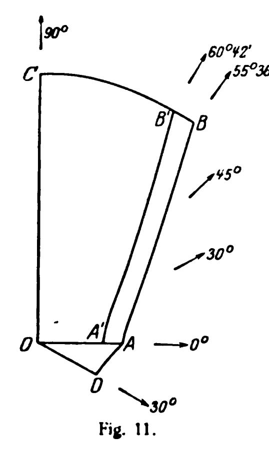


Fig. 11.

Schnitt des Festigkeitskörpers von Tellurkristallen mit den kristallographischen Hauptebenen.

OABCO = Schnitt mit einer Prismenfläche erster Art.
OA'B'CO = „ „ „ „ zweiter Art.
OADO = „ „ der Basis.

auftritt und daß für einen Bereich der Orientierungen, der durch Stellungswinkel der querstliegenden Prismenfläche von 0 bis etwa 29° gekennzeichnet ist, das Reißen kristallographisch gesetzlos erfolgt, dadurch, daß die Materialfestigkeit vor Erreichung der für die Prismenfläche charakteristischen Normalspannung überschritten wird.

* Daß ferner auch für die sehr schrägen Lagen der Prismenflächen das Reißen nicht unter einer konstanten Normalspannung auf die Basis erfolgt, wurde bereits hervorgehoben.

V. Räumliche Darstellung der Orientierungsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit. Eine besonders anschauliche Vorstellung von der Abhängigkeit der Kristalleigenschaften von der kristallographischen Orientierung gewinnt man durch Betrachtung von räumlichen Modellen von der Beschaffenheit, daß die Länge des Radiusvektors vom Mittelpunkt bis zur Oberfläche ein Maß der betreffenden Eigenschaft in der Richtung des Radiusvektors gibt. Solche Modelle sind beispielsweise für die Festigkeitseigenschaften von Metallkristallen wiederholt konstruiert worden*.

Für Tellurkristalle wurde nun ebenfalls ein Festigkeitskörper konstruiert, der die Verteilung der Zerreißfestigkeit auf die verschiedenen kristallographischen Richtungen darstellt. Die Grundlagen für die Berechnung bilden 1. der Befund, daß für den Bereich von 29 bis 90° des Winkels zwischen querstliegender Prismenfläche und Längsachse das Zerreißen an die Erreichung einer konstanten, kritischen Grenznormalspannung von 431 g/mm² auf diese Prismenfläche gebunden ist, und 2. die Annahme, daß für Winkel $< 29^0$ das Zerreißen mit konstanter Festigkeit von 1,8 kg/mm² Querschnitt erfolgt**.

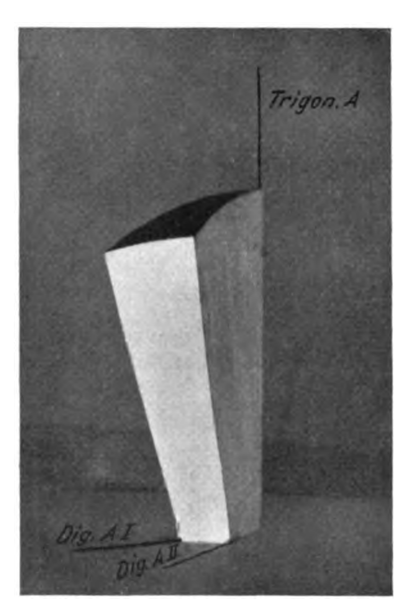


Fig. 12. Element des Festigkeitskörpers von Tellurkristallen.

In Fig. 11 ist der Schnitt des Festigkeitskörpers mit der Basis, einer Prismenfläche erster Art und einer Prismenfläche zweiter Art wiedergegeben. Die Kurvenzüge AB, $A'B'$ und AD entsprechen einem Zerreißen entlang einer Prismenfläche erster Art, der Kreisbogen BC gesetzlosem Reißen mit konstanter Zerreißfestigkeit von 1,8 kg/mm². Das

* J. Czochralski, ZS. f. Metallkde. **15**, 7, 1923; E. Schmid, Verhandl. d. Intern. Kongr. f. angew. Mechan. S. 342, Delft 1924; ZS. f. Metallkde. **19**, 154, 1927.

** Allerdings weist die Zerreißfestigkeit auch in diesem zweiten Orientierungsbereich im Mittel noch einen leichten Anstieg mit sinkendem χ_1-Winkel auf. Die Berücksichtigung dieses Umstandes würde jedoch die Form des Festigkeitskörpers nicht typisch verändern.

räumliche Modell ist in Fig. 12 dargestellt. Fig. 13 zeigt schließlich den durch Anwendung der Symmetriebedingungen aus dem Element Fig. 12 hervorgegangenen, vollen Festigkeitskörper, der die starke Orientierungsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit klar erkennen läßt. Die durch kristallographisches Zerreißen ausgezeichneten Orientierungsbereiche sind von den dem gesetzlosen Bruch entsprechenden Kugelkalotten deutlich zu unterscheiden.

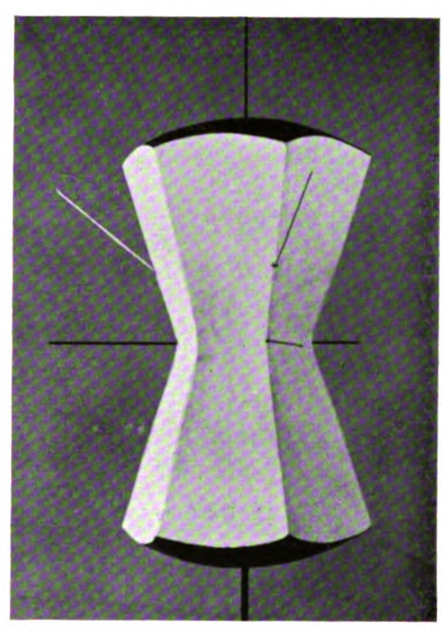


Fig. 13. Festigkeitskörper von Tellurkristallen. (Durch Anwendung der Symmetrieelemente aus dem Element — Fig. 12 — erhalten.) Außer der hexagon. Achse und den digon. Achsen erster Art sind auch die Rhomboederachsen ersichtlich gemacht.

VI. Plastizität. Bei den normalen Zerreißversuchen war, wie bereits hervorgehoben, eine plastische Dehnung der Kristalle nicht beobachtet worden. Bei geeigneter Versuchsführung, insbesondere bei Biegung, kann jedoch auch für die spröden Tellurkristalle plastische Deformation nachgewiesen werden. In Fig. 14 sind einige Biegungskurven wiedergegeben, die bei orientierenden Versuchen, bei denen Last und Durchbiegung gemessen wurden, erhalten worden sind*. Die bleibenden Durchbiegungen betrugen bis zu 0,7 mm bei einer Gesamtlänge der untersuchten Kristalle von 5 cm.

In einigen Fällen konnte auch schon beim Durchbrechen von Hand eine geringe Biegung der Kristalle beobachtet werden. Unter dem Mikroskop waren deutlich Translationslinien erkennbar (Fig. 15 und 16), die, wie aus Fig. 16 ersichtlich ist, parallel einer Bruchfläche verlaufen. Die Translationsfläche ist also eine Prismenfläche erster Art.

---

* Die Kristalle wurden an den Enden auf Rollen gelagert und in der Mitte belastet. Die Belastung erfolgte durch einen Schwimmkörper und konnte durch Änderung des Wasserstandes vermehrt oder vermindert werden. Die Lagenänderung der Kristallenden wurde mit Hilfe von aufgekitteten Spiegeln, Skale und Fernrohr beobachtet.

Eine ganz besonders starke Durchbiegung zeigte der in Fig. 17a wiedergegebene Kristallsplitter. Man erkennt deutlich die von zwei Prismenflächen gebildete, in Richtung der hexagonalen Achse liegende

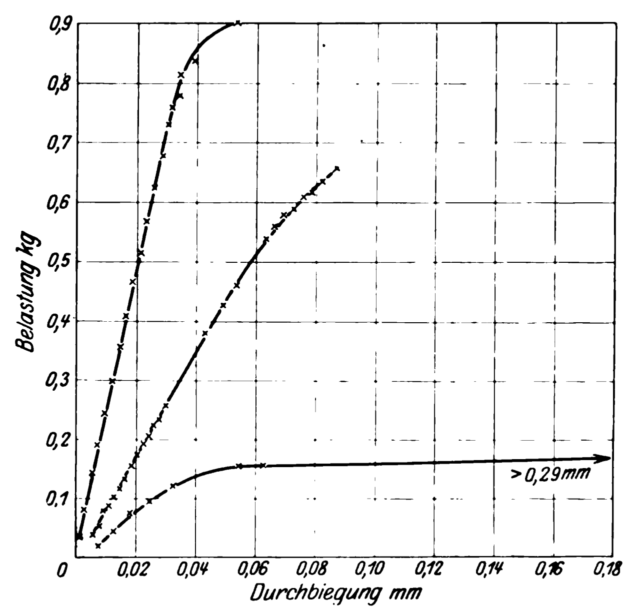


Fig. 14. Plastische Verformung von Tellurkristallen durch Biegung.



Fig. 15.



Fig. 16.

Fig. 15 und 16. Translationslinien an gebogenen Tellurkristallen. Vergr. = 7.

scharfe Kante (vgl. die Nachzeichnung Fig. 17b). Da die Richtung, in der sich der Kristall bog, senkrecht zu dieser Kante liegt, kann die hexagonale Achse als Translationsrichtung nicht in Betracht kommen. Auch bei den Stücken mit Translationslinien lag die Krümmungsrichtung

etwa senkrecht zu der hexagonalen Achse. Es ist also anzunehmen, daß die Translation in Richtung einer digonalen Achse erster Art erfolgt.

VII. Zusammenfassung. 1. Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Metallkristallen, das bei Tellur und einigen anderen Metallen gute Erfolge zeitigt, wird beschrieben.

2. In Übereinstimmung mit älteren kristallographischen Angaben werden die an Tellurkristallen auftretenden, gut spaltenden Kristallflächen als Prismenflächen erster Art bestimmt.

3. Im Bereich von 90 bis 29° für den Winkel χ_1 zwischen querstliegender Prismenfläche erster Art und der Drahtachse erfolgt das Zer-



Fig. 17a.
Stark gebogener Tellurkristallsplitter.
Vergr. = 3.

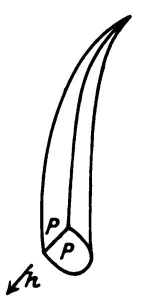


Fig. 17b.
Nachzeichnung. P = Prismenfläche erster Art,
h = hexagonale Achse.

reißen bei einer konstanten, kritischen Normalspannung senkrecht zur Reißfläche von 431 g/mm². Für χ_1-Winkel von 29° bis 0° fällt sodann die im Moment des Zerreißens wirksame Normalspannung systematisch zu sehr kleinen Werten ab. Es scheint, daß für diese Orientierungen vor Erreichung der kritischen Normalspannung senkrecht zur Prisme die Kristallfestigkeit überschritten wird und daß auch das im Bereich von 15 bis 29° noch beobachtete Auftreten der Prismenfläche als Reißfläche sekundärer Natur ist.

4. Eine plastische Deformation von Tellurkristallen konnte nur durch Biegung nachgewiesen werden. Es scheint sich die Prismenfläche erster Art als Translationsfläche und die digonale Achse erster Art als Translationsrichtung zu betätigen.

Die Versuche zu dieser Arbeit wurden in den Jahren 1924 bis 1925 im Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem ausgeführt.

Frankfurt a. M., im November 1927.

Die genaue Messung der von einem einzelnen α-Teilchen erzeugten Ionenmengen und der Nachweis neuer Aktivitäten *.

Von **Hans Ziegert** in Königsberg i. Pr.

Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 28. November 1927.)

1. Die mittels Hoffmannschen Duantenelektrometer (angewandte Empfindlichkeit 1 mm = 6740 Ionen) photographisch registrierten, mit einer neuartigen Meßmaschine einzeln ausgemessenen Stöße von Uran I, Uran II und Radium geben bei statistischer Verwertung und Berücksichtigung der Jafféschen Sättigungstheorie die auf ±1% genauen Ionisierungszahlen (Luft; 0°, 760 mm)

$$k_{\mathrm{U\,I}} = 1{,}16 \cdot 10^5,$$
$$k_{\mathrm{U\,II}} = 1{,}29 \cdot 10^5,$$
$$k_{\mathrm{Ra}} = 1{,}36 \cdot 10^5.$$

Hieraus folgt für die Fundamentalkonstante $Z = 3{,}71 \cdot 10^{10}$ α-Teilchen pro Gramm Radium und Sekunde. — 2. Unter Zugrundelegung der hiermit berechneten Ionenzahlen aller α-Strahler der Uran-Radium-Reihe wird die Stoßhäufigkeitsverteilung von Metallhohlkugeln als Funktion der Ionenmengen studiert. — Bei Kupfer und Zink ist eine Eigenaktivität nicht feststellbar. Registrierungen von Rückständen und Niederschlägen aus Zinklösungen ergeben mit Sicherheit die Existenz neuer Aktivitäten mit den Ionenmengen

$$k = 0{,}42 \cdot 10^5,$$
$$k = 0{,}69 \cdot 10^5,$$
$$k = 1{,}01 \cdot 10^5,$$

deren Einordnung in das bisherige Schema Schwierigkeiten macht. Der Radiumgehalt bei Aluminium, Kupfer, Zink und altem Blei erweist sich von der Größenordnung 10^{-14} g Ra pro g Metall.

I. Einleitende Übersicht.

§ 1. Die Methode der Ionenmengenbestimmung. Ein Charakteristikum jeder α-Strahlung eines radioaktiven Stoffes ist die Aussendung von Teilchen wohl definierter Reichweite und die damit verbundene Erzeugung einer bestimmten Ionenmenge. Hiermit ist ein Mittel an die Hand gegeben, vorgelegte radioaktive Präparate zu identifizieren, sowie neuartige α-Strahler festzustellen und in ihren Eigenschaften — auch quantitativ — zu untersuchen.

Während nun aber die Bestimmung der Reichweiten durch eine Reihe von Arbeiten zu recht gesicherten Ergebnissen ** geführt hat, sind

*) Ein kurzer Bericht über einige Hauptergebnisse vorliegender Arbeit wurde von Prof. G. Hoffmann anläßlich des IV. Deutschen Physikertages in Kissingen (18. bis 24. September 1927) gegeben. (Abgedruckt in der Phys. ZS. **28**, 729, 1927.)

** Neben den älteren Versuchen von W. H. Bragg (Phil. Mag. **8**, 719 und 726, 1904; **10**, 318 und 600, 1905; **11**, 167 und 466, 1906) sind an neueren zu



die quantitativen Angaben über die Ionenerzeugung von α-Teilchen nicht recht verläßlich und befriedigend.

Man kann die von einem einzelnen α-Strahl des Radiums gebildeten Ionenpaare k dadurch bestimmen, daß man bei vollständiger Ausnutzung der einseitigen Strahlung eines unendlich dünnen Radiumpräparates von m Gramm den Sättigungsstrom

$$J = \frac{1}{2} \cdot m \cdot Z \cdot k \cdot e \quad (1)$$

mißt, wo e das Elementarquantum, Z die Zahl der in 1 g Ra pro Sekunde zerfallenden Atome bedeutet. Mittels der auch in neuerer Zeit bestätigten *, für die Radioelemente geltenden Geigerschen Beziehung

$$k = k_0 R^{2/3} \quad (2)$$

(k = Gesamtzahl der von einer α-Partikel erzeugten Ionenpaare; R = Reichweite des Teilchens; k_0 = Konstante) ist dann k bei Kenntnis des direkt meßbaren R-Wertes für alle Radioelemente berechenbar.

Diesen Weg haben E. Rutherford, H. Geiger, T. S. Taylor und andere eingeschlagen **.

Grundsätzlich ist aber bei der Anwendung der Gleichung (1) eines unbefriedigend: die Benutzung von Z.

In der Relation für den Sättigungsstrom ist m — durch Vergleich mit einem Standardpräparat nach der γ-Strahlenmethode — einwandfrei konstatierbar, e ($= 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ statische Einheiten) recht gut bekannt; der Z-Wert, der aus Szintillations- oder elektrischen Zählmethoden gewonnen wird, kann dagegen nicht als gesichert gelten. Wenn man von den ersten, grundlegenden Messungen Rutherfords mit noch nicht so ausgebildeter Versuchsmethode absieht ***, so stehen sich in neuerer Zeit

erwähnen: R. W. Lawson, Wien. Ber. **124** [2a], 637, 1915; R. R. Sahni, Phil. Mag. **29**, 836, 1916; **33**, 290, 1917; R. Rausch v. Traubenberg, ZS. f. Phys. **2**, 268, 1920; Phys. ZS. **21**, 588, 1920; ZS. f. Phys. **5**, 396 und 404, 1921; Phys. ZS. **22**, 587, 1921; H. Geiger und A. Werner, ZS. f. Phys. **8**, 191, 1921; G. H. Henderson, Phil. Mag. **42**, 538, 1921; C. W. van der Merwe, Phil. Mag. **45**, 379, 1923; K. Philipp, ZS. f. Phys. **17**, 23, 1923; B. Gudden, ebenda **26**, 110, 1924; L. F. Bates, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 622, 1924.

* H. N. McCoy und E. D. Leman (Chicago), Phys. Rev. **6**, 184, 1915.

** E. Rutherford, Phil. Mag. **10**, 193, 1905; **11**, 348, 1906; H. Geiger, Proc. Roy. Soc. (A) **82**, 486, 1909; **83**, 505, 1910; T. S. Taylor, Phil. Mag. **23**, 670, 1912; R. Girard, Le Radium **10**, 195, 1913; E. Rutherford, Phil. Mag. **28**, 320, 1914; G. H. Henderson, ebenda **42**, 538, 1921; H. Fonovits-Smereker, Wien. Ber. **131** [2a], 355, 1922.

*** E. Rutherford, Phil. Mag. **10**, 193, 1905; E. Rutherford und H. Geiger, Phys. ZS. **10**, 1, 1909; E. Rutherford, Phil. Mag. **28**, 320, 1914; V. F. Hess und R. W. Lawson, Wien. Ber. **127** [2a], 405 und 461, 1918; H. Geiger und A. Werner, ZS. f. Phys. **21**, 187, 1924; Tätigkeitsbericht der Phys.-Techn. Reichsanstalt 1924; V. F. Hess und R. W. Lawson, ZS. f. Phys. **24**, 402, 1924.



zwei Z-Werte entgegen; einmal der von H. Geiger und A. Werner mit 3,40 (bzw. 3,48) . 10^{10}, sodann der von V. F. Hess und R. W. Lawson mit 3,72 . 10^{10} α-Teilchen pro Sekunde und Gramm Ra.

Daß bei diesen Zählmethoden trotz des umfangreichen Materials (30 000 bzw. 80 000 Teilchen!) und trotz der Sorgfalt in der Beobachtung derartige Unterschiede von 9% auftreten können, ist durch zwei Umstände begründet.

Szintillationsbeobachtungen stellen hohe Anforderungen an den Beobachter; das Auftreten von Ermüdungserscheinungen des Auges ist unvermeidbar. Etwa 10% der auftretenden Szintillationen werden gar nicht wahrgenommen*! Persönliche Faktoren, die innerhalb verschiedener Beobachter Schwankungen unterworfen sind und bei einem einzelnen auch noch mit der Zeit variieren, spielen eine Rolle. Bei elektrischen Zählmethoden (Benutzung der Stoßionisation) ist das Auftreten „natürlicher Störungen", die wie α-Teilchen stoßweise Entladungen in der Zählkammer verursachen, wahrscheinlich**. L. Myssowsky und K. Nesturch wollen diese Störungen als einen „Integraleffekt einzelner Spitzenausflüsse" an irgendwelchen Krümmungen der Elektrodenoberfläche erklären.

Da also keine quantitative Exaktheit der Z-Werte existiert, liefert die Ionenmengenbestimmung keine verläßlichen, definitiven Resultate.

Um sich von der Zählung vieler α-Partikel frei zu machen, muß man für die k-Bestimmung eine Methode benutzen, welche die unmittelbare Messung der Ionisation eines einzelnen α-Teilchens gestattet.

Die Wirkung eines einzelnen α-Teilchens ohne Verstärkung festzustellen, ist erstmalig K. W. F. Kohlrausch und E. v. Schweidler gelungen***; eine Messung der erzeugten Ionenmengen war aber nicht möglich. Erst G. Hoffmann konnte die direkte Messung der Ionisation der einzelnen α-Partikel mit seinem hochempfindlichen Duantenelektrometer durchführen****. In der Folgezeit wurden dann von G. Hoffmann Feinregistrierungen der α-Ionisation in geschlossenen Gefäßen an-

* H. Geiger und A. Werner, ZS. f. Phys. **21**, 190, 1924: drei verschiedene Beobachter konstatierten 8, 10, 12% der α-Teilchen nicht! Die angegebene Koinzidenzmethode (195 bis 197) steht Einwänden offen (vgl. V. F. Hess und R. W. Lawson, ZS. f. Phys. **24**, 405—407, 1924).

** L. Myssowsky und K. Nesturch, Ann. d. Phys. **43**, 461, 1914; H. Geiger, ebenda **44**, 813, 1914; W. Bothe und H. Geiger, ZS. f. Phys. **32**, 639, 1925; K. G. Emeléus, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 85, 1926.

*** K. W. F. Kohlrausch und E. v. Schweidler, Phys. ZS. **13**, 11, 1912.

**** G. Hoffmann, ebenda, S. 1029; Ann. d. Phys. **42**, 1196, 1913; **52**, 665, 1917.



gestellt*. Das eigentümliche Verhalten der bei diesen Registrierungen neben der α-Ionisation auftretenden β-γ-Ionisation war Veranlassung, die Apparatur auf Probleme der Höhenstrahlung anzuwenden**. Hierbei erfuhr sie dann eine erhebliche Durchbildung durch Hinzufügung einer Kompensationsschaltung***. Da hierdurch auch eine bessere Definition der α-Stoßlängen gegeben war, erschien es angebracht, mit dieser Apparatur die genaue Messung der Ionenmengen von radioaktiven Präparaten unter Umgehung aller strittigen, prinzipiellen Fragen vorzunehmen. Es ist dies in einem Teil dieser Arbeit geschehen. Durch Feinausmessung der α-Längen zunächst mittels Zirkel, sodann mit einem besonderen Meßapparat konnte eine bedeutende Steigerung der Genauigkeit gegenüber den früheren Hoffmannschen Arbeiten erzielt werden****.

§ 2. Das Problem neuer Aktivitäten. Waren die für die α-Strahler charakteristischen Ionisierungszahlen nachgeprüft, so ergab sich eine neue Problemstellung: die Untersuchung bisher als nicht aktiv geltender Stoffe auf α-Strahlung. Bislang wurden radioaktive Eigenschaften neben den Elementen der Uran-Radium-, Aktinium- und Thoriumfamilien nur noch bei Kalium und Rubidium festgestellt †. Beide Elemente zeigen eine durch ihr Ionisierungsvermögen (wie photographische Wirkung) nachgewiesene, dem Metallgehalt proportionale β-Strahlung. Versuche von G. Hoffmann †† ergaben, daß eine α-Strahlung bei K und Rb ebensowenig wie bei Na und Cs vorliegt.

Registrierungen von G. Hoffmann an anderen Metallen ††† (Messing und Platin) zeigten sodann das Vorhandensein einer α-Strahlung, deren Deutung durch die Annahme der alleinigen Beimengung von Radium und seinen Abkömmlingen zu dem Metall Schwierigkeiten bereitet, zeigten,

* G. Hoffmann, Elster-Geitel-Festschrift, S. 435, 1915; Ann. d. Phys. **62**, 738, 1920; ZS. f. Phys. **7**, 254, 1921; **25**, 177, 1924.

** Derselbe, Phys. ZS. **26**, 40, 1925; **26**, 669, 1925.

*** Derselbe, Ann. d. Phys. **80**, 779, 1926.

**** Durch reine Elektronenröhrenverstärkung den Primärionisierungseffekt eines α-Teilchens galvanometrisch registrierbar zu machen, ist H. Greinacher gelungen. Doch kommt diese neue Apparatur (ZS. f. Phys. **36**, 364, 1926) bisher für Präzisionsbestimmungen der Ionenmengen nicht in Frage (ZS. f. Phys. **44**, 319, 1927).

† Als Entdecker der später durch zahlreiche, hier nicht angeführte Untersuchungen näher erforschten K- und Rb-Strahlen können N. R. Campbell und A. Wood (Proc. Cambr. Phil. Soc. **14**, 15, 1906) gelten.

†† G. Hoffmann, Phys. ZS. **24**, 475, 1923; ZS. f. Phys. **25**, 177, 1924.

††† Derselbe, Elster-Geitel-Festschrift 1925, S. 435; Ann. d. Phys. **62**, 738, 1920; ZS. f. Phys. **7**, 254, 1921; Ann. d. Phys. **82**, 413, 1927; Schriften der Königsberger Gelehrten Gesellschaft, Naturwiss. Klasse, 4. Jahr, Heft 1, S. 24, 1927.

daß das Vorhandensein von α-Strahlungen kurzer Reichweite (sei es Uran oder Strahlung neuer Art) wahrscheinlich ist; die Messungen führten jedoch noch zu keinem definitiven Ergebnis.

Von K und Rb abgesehen ist es bisher nicht geglückt, an Elementen mit Sicherheit radioaktive Eigenschaften festzustellen, die sich nicht durch Beimengung von Spuren bekannter Radioelemente erklären ließen. Es war daher wichtig, zu untersuchen, ob und inwieweit sich bei zugänglichen, inaktiven Stoffen Werte der von bekannten α-Strahlern erzeugten Ionisierungszahlen wieder fanden und ob eventuell auch ein Nichtzusammenhang mit bekannten Radioelementen existierte, also neuartige Erscheinungen auftraten.

II. Die Meßanordnung.

§ 3. Hoffmannsches Elektrometer. Ionisationsgefäß. Die Grundlage der Untersuchungen bildete das Hoffmannsche Elektrometer in Verbindung mit einem Ionisationsgefäß. Des Zusammenhanges wegen

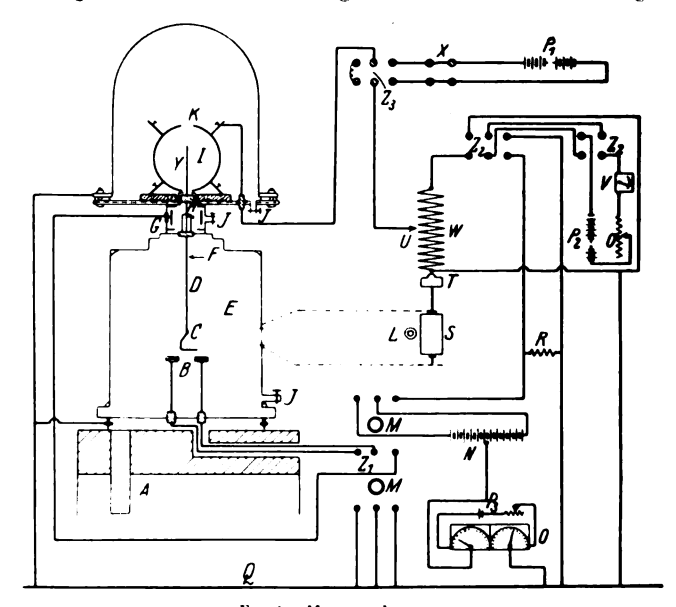


Fig 1. Meßanordnung.

- A Betonsockel,
- B Duantendose,
- C Spiegel,
- D Aufhangung,
- E Elektrometer,
- F Erdkontakt,
- G Influenzierungsring,
- H Schraubvorrichtung,
- I Ionisationsraum,
- J Hähne zur Pumpenleitung,
- K Spannung führende Kugel,
- L Lampe zur Spiegelbeleuchtung,
- M Elektromagnet,
- N Normalelemente,
- O Regulierwiderstände,
- P Akkumulatoren,
- Q Erdpotential,
- R Widerstand,
- S Registriertrommel,
- T Uhrwerk,
- U Schleifkontakt,
- V Milliamperemeter,
- W Walze,
- X Sicherungen,
- Y Auffanger,
- Z Umschalter.

wird eine Skizzierung der wesentlichen Bestandteile der Apparatur, die gegenüber früherer Beschreibung* einige Veränderungen erfahren hat, von Nutzen sein.

In der Mitte eines kräftigen Betonsockels A befindet sich etwas versenkt das Duantenelektrometer E (Fig. 1). Im Prinzip ähnlich dem Quadrantelektrometer. Neben der durch Reduktion der Richtkraft des Systems bewirkten Erhöhung der Empfindlichkeit trägt zur Steigerung der Meßgenauigkeit die Tatsache bei, daß die Systemlage vor Luftströmungen, veranlaßt von ungleichmäßigen thermischen Einflüssen, durch feste Bauart und Evakuieren des Elektrometerraumes geschützt wird.

Ebenfalls evakuiert wird eine im Kopf des Elektrometers sitzende Influenzierungsvorrichtung G zur Verhinderung des Überganges unbeab-

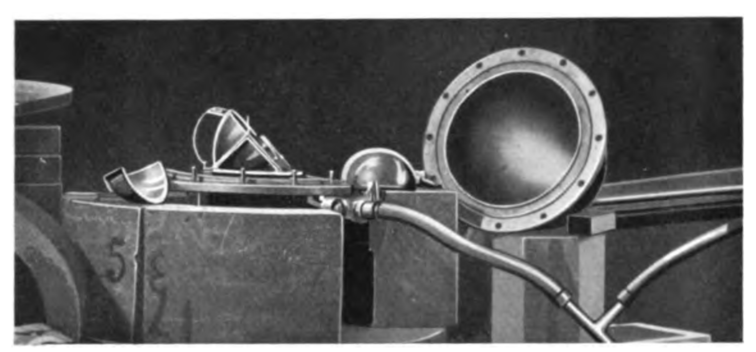


Fig. 2. Geöffneter Ionisationsraum. Links: Teile des Kupferpanzers. Mitte: Ionisationskugel mit Auffänger (oben), Bleiabschirmung des Elektrometers (unten). Rechts: Kupferhaube, Pumpenleitungen.

sichtigter Ladungen von seiten des umgebenden Luftraumes. Während das Elektrometervakuum nur gelegentlich erneuert wurde, besorgte eine ständig langsam rotierende Gaede-Quecksilberpumpe in Verbindung mit einer Ölpumpe das Auspumpen des Raumes zwischen G und H; die Dauerevakuierung war erforderlich, weil keine starre Verbindung zum Elektrometer zweckmäßig erschien und die angewandte Gummischeibendichtung nur bedingt vakuumdicht ist. Zum Aufhalten von Ionen aus der Pumpe diente ein Wattefilter.

Über der Influenzierungsvorrichtung sitzt eine massive Messingplatte, auf die mit Flansch und Gummidichtung eine Kupferhaube aufgesetzt werden kann. Diese Kuppel, die evakuiert bzw. aus einer Bombe mit Luft, Kohlensäure usw. gefüllt werden kann, übernimmt die Ab-

* G. Hoffmann, Ann. d. Phys. 80, 779. 1926.

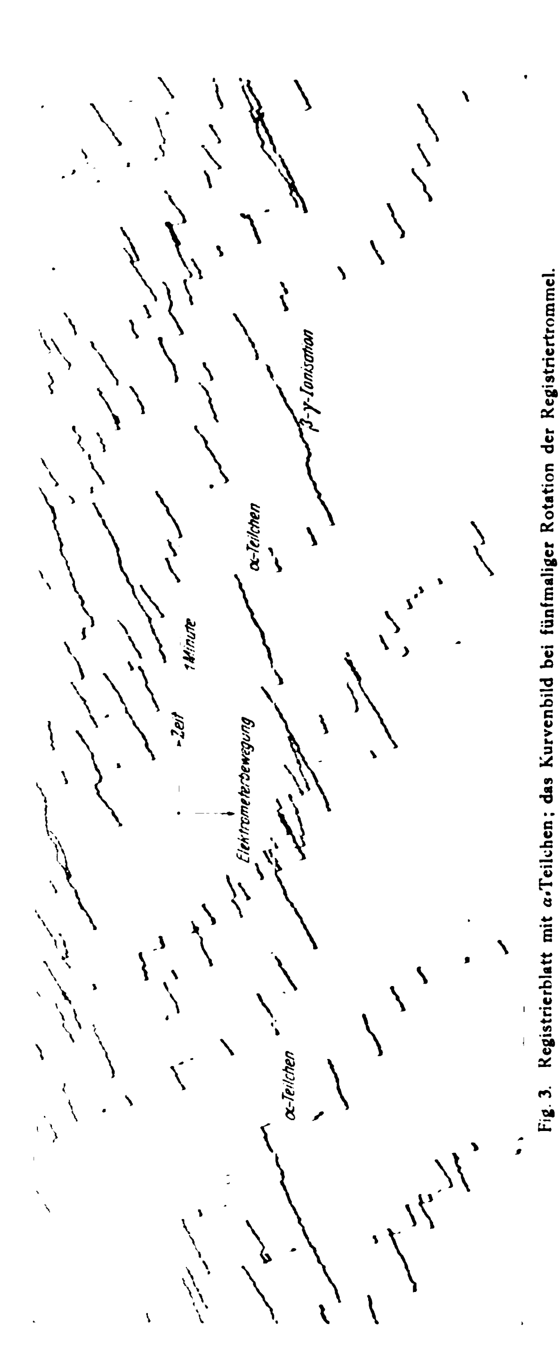


Fig. 3. Registrierblatt mit α-Teilchen; das Kurvenbild bei fünfmaliger Rotation der Registriertrommel.

dichtung des eigentlichen, von einer Hohlkugel *K* gebildeten Ionisationsraumes *I*. Aus weichen Blechen wurden vier Sektoren geformt, die sich zu einer exakten Kugel *K* vom Radius 3,9 cm zusammensetzen ließen. Neben Materialersparnis gegenüber der Verwendung von (unreinem) Metallguß wurde hiermit eine Prüfungsmöglichkeit kleiner Mengen und reiner Bleche auf α-Strahlung erzielt. Durch Hartgummi isoliert steht die Kugel *K* zentrisch zur Grundplatte; ein Sektor ist zur Durchführung des Auffängers *Y* durchbohrt (Fig. 2).

Bei Vorhandensein radioaktiver Strahlen auf der Spannung führenden Kugel *K* — sei es Strahlung des Kugelmaterials oder von auf die Kugel aufgebrachten radioaktiven Substanzen — geht ein Ionisationsstrom nach *Y* und ruft bei Lösen des Erdkontaktes *F* einen Elektrometerausschlag hervor, der photographisch auf einer Trommel *S*, die sich in 110 Minuten einmal herumdreht, regi-

striert wird. α-Strahlung verursacht ruckweise Ladungsänderung des Elektrometers, β-γ-Ionisation wird als gleichmäßiger Elektrometergang aufgezeichnet (Fig. 3). Und zwar entspricht ein Skalenteil (1 mm) rund 6700 Ionen. Die Lichtmarke einer Spaltlampe L wird vom Elektrometerspiegel C nach S reflektiert.

§ 4. Die Kompensationsschaltung. Mit einer analogen Anordnung, wie der in § 3 beschriebenen, hat bereits G. Hoffmann* α-Teilchenregistrierungen durchgeführt. Einer Steigerung der Meßgenauigkeit steht jedoch noch die Tatsache entgegen, daß durch den gleichmäßigen Gang die Elektrometermarke in wenigen Minuten über die 20 cm breite Trommel S geführt wird und hierdurch die α-Stoßgrößen nicht recht definiert sind. Dieser gleichförmige Gang rührt im wesentlichen von Umgebungs- und Hessscher Ultra-γ-Strahlung her, wie gemeinsam mit Prof. Hoffmann ausgeführte Versuche ergeben haben**.

Der Anteil der weichen Umgebungsstrahlung wurde nun durch Umgeben des Ionisationsgefäßes mit einem 12 cm starken, 236 kg schweren Kupferpanzer abgeschirmt. Zur Eliminierung des von der durchdringenden Strahlung herrührenden Ionisationsstromes wurde eine Kompensationsschaltung angewandt. Es ist damit der Fortschritt erzielt, daß aus den jetzt treppenartig aussehenden Kurven eine α-Stoßgrößenbestimmung auf 0,1 mm möglich wird.

Das Prinzip der Kompensationsvorrichtung besteht darin, daß über K dauernd den Elektrometergang kompensierende Ladungen influenziert werden durch sukzessive Potentialänderung von K. Man geht dazu von dem einem Pol der Hauptbatterie P_1 (Fig. 1), die K mit Spannung versieht, nicht sogleich an Erde Q, sondern an einen auf der Walze W schleifenden Kontakt U und erdet dann. Von einer Batterie P wird über einen Regulierwiderstand O, ein Präzisionsmilliamperemeter V und Schalter Z_2 ein genau einstellbarer Strom durch die Walze W geschickt, die in etwa 15 Minuten einmal rotiert.

Leitet man den Strom der Kompensationsbatterie durch Umlegen der Wippe Z_2 durch R, wobei also W stromlos bleibt, so wird bei G eine genau konstatierbare Ladung erzeugt, die bei Kenntnis der Kapazität der Influenzierungsvorrichtung zur Apparateichung benutzt werden kann (vgl. § 10).

---

* G. Hoffmann, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 442; Ann. d. Phys. **62**, 740, 1920; ZS. f. Phys. **7**, 254, 1921.

** Derselbe, Ann. d. Phys. **82**, 431, 1927; Schriften der Königsberger Gelehrten Gesellschaft, Naturwiss. Klasse, 4. Jahr, Heft 1.

Infolge der Kompensation ist die Elektrometerbewegung fast eine reine α-Stoßbewegung. Um das hierdurch bewirkte Hinausgleiten der Lichtmarke von der Registriertrommel zu verhindern, wurde eine Schaltuhr benutzt, die durch elektromagnetisch verursachtes Erden und Wiederfreimachen das Elektrometersystem in festen, einstellbaren Zeitintervallen in die Ausgangslage zurückführte. Bei dem Durcheinanderlaufen mehrerer Kurven war eine Zeitmarkierung nach Minuten, durch die jeder Kurvenzug seine Musterung erhielt, nützlich.

§ 5. Der kleine Thomsonsche Normalkondensator. Zur Feststellung der für die Eichung der Meßanordnung wichtigen Influenzierungskapazität $G-H$ diente der kleine Thomsonsche Normalkondensator* (Fig. 4).

In einem Mantel M, der bei A auf einer Anschlagsvorrichtung aufsitzt, ist das unten mit einer plangeschliffenen und polierten Fläche F versehene Messingpräzisionsrohr S verschiebbar. Ein (nicht gezeichnetes) Paßstück kann nun in genau fixierter Lage auf das über dem Bernsteinisolator B befindliche, ebenfalls plangeschliffene und polierte, von einem schmalen Luftring umgebene Tischchen T gelegt werden; zur Messung wird es wieder entfernt; mit ihm ist der Abstand der beiden Planflächen auf $10\,\mu$ genau regulierbar, wenn man S, bevor es durch K_1 mit M geklemmt wird, unter Anwendung eines gleichbleibenden Druckes (2 kg) auf das Paßstück gleiten läßt.

Bezeichnet man den Radius des kreisförmigen Tischchens mit r, die Breite des Luftringes um T mit $b = r' - r$ und den Abstand der Planflächen mit a, so gilt für die Kapazität C_N des Schutzringkondensators die Kirchhoffsche Beziehung**:

$$C_N = \frac{(r + r')^2}{16\,a} - \frac{r + r'}{2\,\pi}\,[\beta \operatorname{tg} \beta + \ln \cos \beta], \tag{3}$$

wo $\beta = \operatorname{arctg} \frac{b}{2\,a}$ ist. (Über die Ausführung der Messung vgl. § 10.)

§ 6. Die Meßmaschine für α-Stoßlängen. Die Ausmessung der α-Stöße geschah anfangs mittels Zirkel, später zwecks Vermeidung jeglicher subjektiver Beeinflussung mittels eines besonderen Meßapparates (Fig. 5).

Der Apparat enthält als Hauptteile zwei durch Reibung miteinander gekuppelte drehbare Systeme. Das eine besteht aus der Achse A, an

* Vgl. G. Hoffmann, Phys. ZS. **15**, 360, 1914.
** Vgl. F. Kohlrausch, Prakt. Phys. 1921, S. 610.



welcher einerseits der Zylindersektor M, andererseits das Gegengewicht G befestigt ist. Die vom Griffe H aus betätigte Drehung wird durch einen Anschlag bei K einseitig begrenzt (Nullstellung). Das zweite System besteht aus dem mit A konaxialen Zylinder W, der von R aus unabhängig vom ersten System oder aber von H aus mit diesem zusammen gedreht werden kann. Der Radius des Zylindersektors M ist zehnmal so groß als der Radius von W.

Auf W wird das Registrierblatt so aufgespannt, daß seine Zeitachse parallel zu A, die α-Stoßrichtung längs des Umfanges zu liegen kommt. Auf der Unterseite von M wird ein Stück Millimeterpapier befestigt. Zur

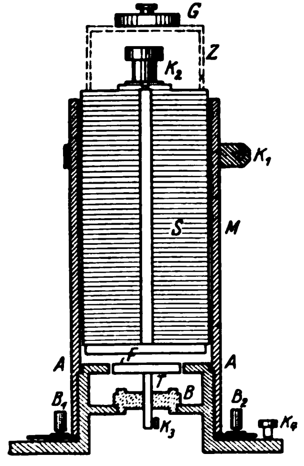


Fig. 4. Kleiner Thomsonscher Normalkondensator.

A Auflager. B Bernsteinisolator. B_1, B_2 Bajonettverschluß. F plangeschliffene, polierte Fläche. G Gewicht (2 kg). K_1—K_4 Klemmen. M Kondensatormantel. S Schiebestück. T Tischchen. Z Metallkappe, auf der G liegt.

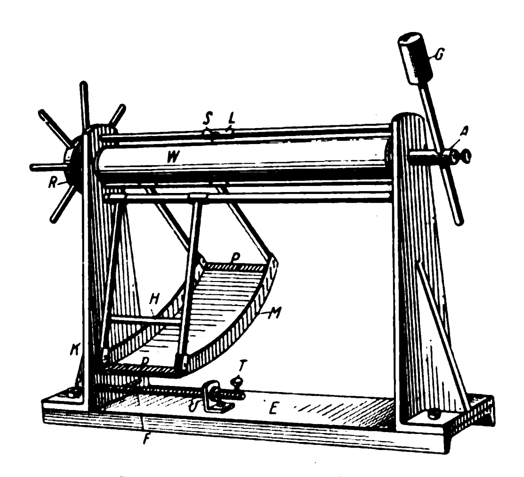


Fig. 5. α-Teilchen-Ausmeßapparat.

A Achse,
E Eisengestell,
F Farbspitze,
G Gegengewicht,
H Handgriff,
K Anschlagvorrichtung,
L Läufer,
M Messingschwenkvorrichtung,
P Millimeterpapierklemmen,
R Handrad,
S Stahlspitze,
T Taste,
U Übertragung,
W Walze zum Aufspannen der Registrierblätter.

Messung eines α-Stoßes wird zunächst, während sich M in Nullstellung befindet, die Spitze S des Läufers L durch axiale Verschiebung und bei Drehung von R auf den Anfangspunkt der α-Stoßbewegung eingestellt und dann durch Drehung des Ganzen (M mit W zusammen) das Ende der Stoßbewegung an S herangeführt. Anfang und Ende des dadurch von M beschriebenen Bogens werden mittels der vom Taster T betätigten Farbspitze F auf dem Papier markiert. Um ein Aufeinanderfallen der vielen Marken zu vermeiden, wird bei jedem Tastendruck F automatisch

in axialer Richtung verschoben. Der Messende bekommt sein Ergebnis erst nach vollständiger Erledigung der ganzen Reihe zu sehen. Diese Registrierung gibt die Stoßlängen in zehnfacher Vergrößerung.

III. Theoretischer Teil.

§ 7. **Ionenmengenverteilungen von α-Strahlern bei Benutzung einer Ionisationskugel.** Für einen kugelförmigen Ionisationsraum läßt sich die Ionenmengenverteilung von α-Strahlern berechnen. Hierbei sind folgende Umstände maßgebend:

1. Die Füllung des Kugelvolumens:
   a) Art des Gases,
   b) Gasdruck.
2. Die an der Kugel liegende Spannung.
3. Die Kugeldimensionen in ihrer Beziehung zur Reichweite des α-Strahlers.
4. Die Anordnung der Ionen längs einer α-Teilchenbahn.
5. Die Verteilung der α-strahlenden Substanz:
   a) Volumenstrahlung,
   b) Oberflächenstrahlung,
   c) Tiefenstrahlung.
6. Die Anzahl der vorhandenen α-Strahler.

Es sollen die verschiedenen Möglichkeiten soweit diskutiert werden, als sie mit dem vorliegenden Meßmaterial in Beziehung stehen.

1. Gasart und Druck beeinflussen die Reichweite. Dieser Einfluß wird unter 3. behandelt. Die Gasart hat ferner einen, allerdings sehr geringfügigen (siehe § 18) Einfluß auf die Gesamtionenzahl eines Stoßes, verändert also gleichsam den Abszissenmaßstab der Verteilungskurven. Bei den Messungen war der Druck 760 mm CO_2.

2. Einen ähnlichen, aber stärkeren Einfluß übt die an der Kugel liegende Spannung aus, indem bei zu niedriger Spannung infolge unvollkommener Sättigung alle Stöße mehr oder weniger verkürzt erscheinen (vgl. § 11).

3. Der Durchmesser der Kugel war so gewählt, daß die in Frage kommenden Reichweiten R stets kleiner als der Kugeldurchmesser waren. Über den Anteil geometrisch verkürzter Stöße siehe unter 5.

4. Für die Anordnung der Ionen längs der α-Strahlbahn wurde das Geigersche Gesetz

$$k_r = k_0 (R - x)^{2/3}$$

angenommen, wo k_r die längs der Reststrecke $(R - x)$ erzeugte, also

$$k = k_0 \,.\, R^{2/3}$$

die längs der ganzen Reichweite erzeugte Ionenzahl ist. Trifft das Teilchen bereits nach dem Wege s die Wand, so ist die erzeugte Ionenzahl:

$$k_s = k - k_r\,.$$

5. a) Im ganzen Kugelraum mögen pro Sekunde $N \cdot \frac{4\pi}{3} r^3$ Teilchen entstehen. Von diesen haben infolge teilweiser Abschirmung durch die Wand eine Ionenzahl zwischen k_s und $k_s + d\,k_s/d\,z$ Teilchen, für die nach G. **Hoffmann** die Beziehung gilt*:

$$d\,z = \frac{3\,\pi\,N}{2\,k_0^{3/2}} \cdot \sqrt{k - k_s}\left[r^2 - \frac{1}{4\,k_0^3}\left(\sqrt{k^3} - \sqrt{(k - k_s)^3}\right)^2\right] d\,k_s. \qquad (4)$$

In praxi kommt eine Strahlung des Gasvolumens nicht in Frage, da Versuche mit einer Drahtkugel von G. **Hoffmann** gezeigt haben**, daß bei einem Volumen von 250 ccm, das auch hier benutzt wurde, und bei Gebrauch von Kohlensäure (aus einer Druckbombe) die Stoßzahlen auf drei bis vier pro Stunde herabgehen und diese von α-Stößen herrühren dürften, die von den Drähten kommen.

b) Geht die Strahlung von einer unendlich dünnen Schicht der Kugeloberfläche aus, so verläuft (bei $R < 2\,r$) ein Teil der Strahlung (Z_V) ungehindert, ein anderer (Z_B) wird durch das Auftreffen auf die gegenüberliegenden Wandungen abgebremst. Z_V gibt dem Verteilungsbild den Charakter einer „Spitzenkurve", d. h. es treten Stoßzahlmaxima bei bestimmten Ionenmengenwerten, entsprechend den Reichweiten, auf; die Anordnung der Z_B läßt sich berechnen.

Der Anteil der Stoßzahlen z mit einer bestimmten Fluglänge s (und zugehörigen Ionenmenge k_s) ist durch die Gleichung

$$\frac{d\,z}{d\,s} = \frac{N}{2} \cdot 2\,\pi\,r; \quad d\,z = \pi \cdot r \cdot N \cdot d\,s$$

gegeben. Nun ist die Vollionisation bei einer Flugweite R (Reichweite)

$$k = k_0 \,.\, R^{2/3} \, (k_0 = 6{,}25 \,.\, 10^4),$$

die Teilionisation bei einer durch Abbremsung gekürzten Flugweite s

$$k_s = k - k_0\,(R - s)^{2/3},$$

$$d\,s = \frac{3}{2\,k_0^{3/2}}\,(k - k_s)^{1/2} \,.\, d\,k_s\,.$$

---

* G. **Hoffmann**, Ann. d. Phys. **62**, 749, 1920.

** **Derselbe**, Ann. d. Phys. **62**, 757, 1920.

Die zu einer Ionenmenge zwischen k_s und $k_s + d\,k_s$ gehörige Stoßzahl wird demnach

$$d\,z = \frac{3\,\pi\,N\,r}{2}\sqrt{\frac{k - k_s}{k_0^3}}\cdot d\,k_s\,. \tag{5}$$

Die Anzahl der Z_B ist durch das Integral $\int\limits_0^R d\,s$ gegeben:

$$Z_B = \pi\,r\,N\,R\,. \tag{6}$$

Ferner ist $Z_V + Z_B = Z = 2\,\pi\,r^2\,N$ die einseitige Strahlung der Kugeloberfläche. Das Verhältnis $\frac{Z_B}{Z}$ wird:

$$\frac{Z_B}{Z} = \frac{R}{2\,r}\,. \tag{7}$$

Fig. 6, *A* gibt die Berechnung für eine Vollionisation von 1,27 . 10^5 Ionen wieder ($R = 3$ cm in Luft, also 2 cm in CO_2):

$$\frac{Z_B}{Z} = \frac{2}{7{,}8} = 0{,}256.$$

In der Kurve muß also der Flächeninhalt des niedrigen Stückes zwischen $k_s = 0$ und $k_s = k$ 25,6 % desjenigen der theoretisch unendlich schmalen

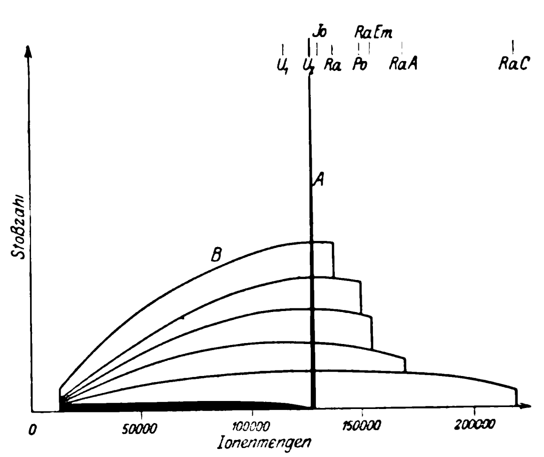


Fig. 6. Theoretische Verteilungskurven bei α-Strahlung in einer Hohlkugel. *A* Oberflächenstrahlung. *B* Tiefenstrahlung.

Spitze betragen. Infolge der Abweichungen von der Geigerschen Kurve in der Nähe des Bahnendes der α-Teilchen („Reichweitenstreuung") wird die Spitze verbreitert und abgeflacht, die Einsenkung dicht vor der Spitze ausgefüllt (vgl. auch § 11).

c) Ist die α-strahlende Substanz gleichmäßig der Kugelwandung beigemengt, so ist für die Zahl der α-Teilchen einer bestimmten Ionenklasse das Maß der Abbremsung innerhalb des Wandmaterials und bei einer Durchquerung des Gasraumes der Abstand der Gegenwand von Einfluß.

Für die Zahl der von dem Flächenstück dF austretenden Teilchen, deren Bahnen unter demselben Winkel ϑ gegen die Normale von dF liegen, ergibt sich *:

$$dZ_\vartheta = \frac{N}{2} \cdot dF \cdot R_m \cdot \cos\vartheta \cdot \sin\vartheta \cdot d\vartheta,$$

wo N die Teilchenzahl pro Volumen- und Zeiteinheit, R_m die innerhalb der Kugelwand zurückgelegte Bahn ist. Treffen diese α-Partikel mit einer äußeren Restreichweite R_A $(R_m + R_A = R)$ nach einem freien Weg L auf die Kugelwand auf, so ist:

$$k = k_0\,[R_A^{2/3} - (R_A - L)^{2/3}],$$

verläuft die Restreichweite ganz innerhalb des Kugelvolumens, so gilt:

$$k = k_0 \,.\, R_A^{2/3} \,.$$

Bei Variation von R_A und L erhält man eine Zuordnung der erzeugten Ionenmengen zu den Stoßzahlen.

6. Treten mehrere α-Strahler auf, so findet eine Kurvenüberlagerung statt. Oberflächenstrahlungen geben mehrere, charakteristische Spitzen, die der von den α-Strahlern erzeugten Gesamtionisierung k entsprechen. Tiefenstrahlungen geben Treppenkurven. Bei Fig. 6, B ist angenommen, daß RaC ($k = 2{,}20 \,.\, 10^5$) und RaA ($k = 1{,}70 \,.\, 10^5$) in Gleichgewichtsmengen (G_1) gleichmäßig dem Wandmaterial beigemengt sind, Ra ($k = 1{,}36 \,.\, 10^5$), Po ($k = 1{,}50 \,.\, 10^5$) und RaEm ($k = 1{,}55 \,.\, 10^5$) ebenfalls im Gleichgewicht (G_2) sich dieser Strahlung überlagert; $G_1 : G_2 = 1 : 2$.

§ 8. Die statistische Verwertung der Registrierungen zur Konstruktion von Verteilungskurven. Bei der Verwertung der α-Teilchenregistrierungen handelt es sich darum, Individuen mit Rücksicht auf eine individuell veränderliche Eigenschaft zu ordnen, also um das Problem der Kollektivmaßlehre. Dem ordnenden Merkmal, der von den α-Teilchen effektiv erzeugten Ionenzahl, können wegen der Grenzen der Ausmeßmöglichkeit der α-Längen nur endliche Wertintervalle zuerteilt werden. Insofern werden alle empirisch gewonnenen Verteilungskurven Unstetigkeit zeigen, die dann noch durch Einteilung und Umfang der Ionenklasse bedingt ist. Wenn demnach auch eine Voraussage der tat-

* G. Hoffmann, Ann. d. Phys. 62, 750, 1920.

sächlichen Ionisationsgrößenverteilung aus Gründen der Ausmeßgenauigkeit, der Verwertungsmöglichkeit eines nur beschränkten Beobachtungsmaterials, des Zufallscharakters der Elementarakte bei Zerfallsvorgängen bis in alle Einzelheiten nicht angebbar ist, so läßt sich doch aus der Zahl der Beobachtungen und der Klasseneinteilung ein Maß für die wahrscheinliche Größe der zufälligen Abweichungen ableiten.

Wichtigste Voraussetzung für die Ermittlung einer den tatsächlichen Verhältnissen am besten entsprechenden Verteilungskurve bleiben dabei die Forderungen:

1. Das Beobachtungsmaterial muß möglichst umfangreich sein.

2. Die Einordnung der den Ionenmengen entsprechenden α-Längen in Klassen hat folgendermaßen zu erfolgen:

a) Die Bildung zu großer Klassen ist zu vermeiden, damit nicht eine Verdeckung wichtiger Einzelheiten stattfindet.

b) Bei Bildung vieler Klassen ist eine zu geringe Besetzung der Einzelklasse auszuschalten.

3. Die zu verwertenden α-Längen müssen objektiv einwandfrei gemessen sein.

Zu 1. Die erste Forderung wurde durch Verarbeitung eines Gesamtmaterials von 30000 α-Teilchen erfüllt. Dabei entfallen auf jede Verteilungskurve 500 bis 2000 Teilchen.

Zu 2. Die Klasseneinteilung erfolgte in dreierlei Weise:

Bei Registrierungen von Tiefenstrahlung, die ein sprunghaftes Anwachsen der Stoßfrequenz an einer bestimmten Ionenmengenstelle theoretisch nicht erwarten ließ, wurden die Stöße in Gruppen zu 6740 Ionen (1 mm) zusammengefaßt. Durchschnittlich fallen dann in jede Klasse 50 Teilchen.

Die Ionenmengen von Oberflächenstrahlungsaufnahmen wurden einmal in Klassen von 1350 Ionen (0,2 mm) eingeordnet. Auf jede Klasse entfallen dann im Durchschnitt 10 α-Teilchen.

Ein dritter Weg ist die Ausmessung auf 675 Ionen (0,1 mm) mit Meßmaschine und Gruppenbildung von Multipla zu 2700 Ionen (0.4 mm) nach dem Schema

$$x_k = \sum_{\lambda=1}^{4} x_{i+\lambda},$$

wo i und k bei jeder neuen Summe um eins springt. x_k bedeutet dabei die Stoßlänge in der k-ten Gruppe; $x_{i+\lambda}$ sind die Stoßmitglieder der k-ten Gruppe von der Länge $x_{i+\lambda}$ ($\lambda = 1, 2, 3, 4$). Durch dies Ver-

fahren wird eine gewisse Stetigkeit in der statistischen Verwertung der Registrierausmessungen erreicht.

Zu 3. Bei der Ausmessung der α-Längen mit einem Maßstab wirkt subjektive Beeinflussung störend. Ein erstes Mittel, sich davon zu befreien, bietet die Ausmessung mit Stechzirkel, wo Längeneinstellung und -ablesung getrennt behandelt werden. Völlige Unabhängigkeit der Ausmessung von der Erwartung gibt die „blinde" Arbeit mit der unter § 6 beschriebenen Meßmaschine, wo α-Längen in zehnfacher Vergrößerung ohne Wissen des Messenden in Gruppen zu 675 Ionen als Punktmengen angeordnet werden.

Weiter sind bei der α-Längenmessung zwei Punkte zu beachten:

a) Die Registriertrommel rotiert in 110 Minuten einmal bei einem Umfang von 50 cm. Da die Schwingungsdauer des Elektrometersystems 10 Sekunden beträgt, bewegt sich die Trommel während eines α-Stoßes um 1 mm weiter. Für eine α-Partikel der Länge l ist danach eine Korrektur ε der Größe

$$\varepsilon = l - \sqrt{l^2 - 1}$$

anzubringen. Für $l = 15$ mm wird $\varepsilon = 0{,}05$ mm, ist also zu vernachlässigen, wenn mit einem Zirkel die „schräge Länge" des α-Teilchens auf 0,2 mm genau gemessen wird. Die Meßmaschine bietet den Vorteil, daß sogleich die senkrechten Abstände zwischen Anfang und Ende einer α-Partikel gemessen werden.

b) Die genaue Kompensation der β-γ-Komponente (vgl. § 4) ist praktisch nicht immer durchführbar. Jede Unter- oder Überkompensierung bedingt eine Verlängerung bzw. Verkürzung der α-Stöße. Aus dem Anstieg der gleichförmigen β-γ-Ionisationskurve, also durch Differenzenquotientbildung, läßt sich die α-Längenkorrektur ermitteln. Im allgemeinen ist sie nicht größer als $\pm$ 1400 Ionen.

In einem gewissen Ionenmengen- und Zeitintervall schwankt nun die Stoßzahl z um einen Mittelwert gemäß dem auch im Gebiete der Radioaktivität anwendbaren* Poissonschen Gesetz:

$$w_z = \frac{m^z}{z!} \cdot e^{-m}, \tag{8}$$

wo m die mittlere Stoßzahl in der bestimmten Zeit bedeutet. Für den quadratischen Mittelwert Δz der Abweichung $(z - m)$ vom Mittel folgt daraus:

$$\Delta z^2 = \sum (z - m)^2 \, . \, w_z .$$

* Eine Begründung z. B. bei H. Bateman, Phil. Mag. **25**, 705, 1910.

D. h. die „mittlere absolute Schwankung“ Δz wird bei Einsetzen des w_z-Wertes und unter Benutzung der Reihenentwicklung für die e-Funktion:

$$\Delta z = \sqrt{\Sigma z^2 . w_z - m^2} = \sqrt{(m + m^2)\, e^m . e^{-m} - m^2} = \sqrt{m}. \tag{9}$$

Die relative Abweichung ist dann:

$$\frac{\sqrt{m}}{m} = \frac{1}{\sqrt{m}}. \tag{10}$$

Die Größe von m hängt dabei von der Anzahl a Individuen innerhalb einer Klasse δk und der Zusammenfassung mehrerer benachbarter Klassen zu Gruppen des Umfanges $g = \sum \delta k$ ab:

$$m = \frac{\Sigma a}{g}.$$

Eine systematische Abweichung der Kurve vom bloß zufällig schwankenden Verlauf macht sich durch ihr dauerndes Erscheinen an derselben Stelle und bei wachsendem Kollektivumfang rascheres Zunehmen als proportional $\sqrt{m}$ empirisch unterschiedlich bemerkbar. Als Beispiel diene dafür eine Zinkverteilungskurve, bei der der Kollektivumfang 580, 1220, 1500 und 2080 α-Teilchen ist (Fig. 7), und Tabelle 1, welche die Verteilung für 170, 410 und 750 α-Teilchen einer Uranregistrierung (bei 320 Volt) wiedergibt. (Die Nummern beziehen sich auf die Registrierblätter.)

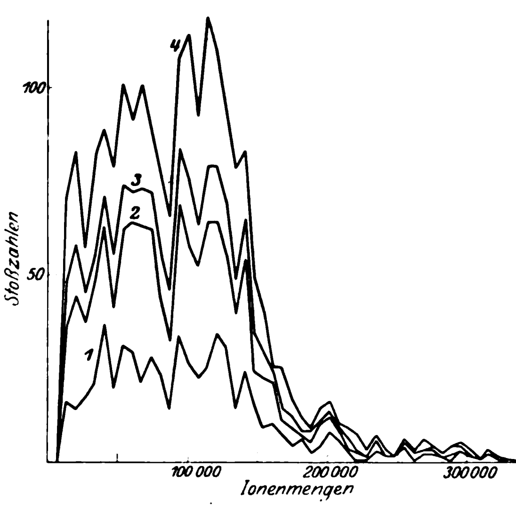


Fig. 7. Zinkverteilungskurven bei sukzessiver Steigerung der Zahl der α-Längenmessungen.
Kurve 1: Statistik über 580 α-Teilchen,
„ 2: „ „ 1220 „
„ 3: „ „ 1500 „
„ 4: „ „ 2080 „

Das mittlere Fehlerquadrat Δ^2 ist durch die Relation:

$$\Delta^2 = \frac{\Sigma (m - a)^2}{g - 1} \tag{11}$$

gegeben. (Anwendung: § 16.)

Tabelle 1.

Uranregistrierungen mit wachsendem Kollektivumfang.

Stoßgröße (1 mm = 6740 Ionen)	Stoßzahl Nr. 266—267	Stoßzahl Nr. 266—269	Stoßzahl Nr. 266—273	Stoßgröße (1 mm = 6740 Ionen)	Stoßzahl Nr. 266—267	Stoßzahl Nr. 266—269	Stoßzahl Nr. 266—273	Stoßgröße (1 mm = 6740 Ionen)	Stoßzahl Nr. 266—267	Stoßzahl Nr. 266—269	Stoßzahl Nr. 266—273
2,0	—	—	—	11,4	1	2	2	20,8	1	4	5
2,2	—	—	—	11,6	1	2	4	21,0	1	1	10
2,4	—	—	—	11,8	4	6	10	21,2	—	2	2
2,6	—	—	1	12,0	1	3	7	21,4	1	4	4
2,8	—	—	—	12,2	1	1	3	21,6	—	1	3
3,0	—	—	1	12,4	—	—	3	21,8	1	2	4
3,2	1	1	1	12,6	1	4	4	22,0	—	4	8
3,4	—	—	1	12,8	1	7	10	22,2	—	1	1
3,6	—	—	3	13,0	1	4	9	22,4	1	3	5
3,8	1	4	6	13,2	1	2	2	22,6	—	1	2
4,0	—	—	4	13,4	1	2	8	22,8	1	2	4
4,2	—	—	—	13,6	3	7	10	23,0	—	2	4
4,4	1	2	2	13,8	3	6	12	23,2	—	—	—
4,6	—	—	1	14,0	2	4	6	23,4	—	—	—
4,8	1	3	4	14,2	1	2	6	23,6	—	—	—
5,0	—	2	4	14,4	1	3	7	23,8	—	3	4
5,2	1	1	3	14,6	1	2	6	24,0	—	1	2
5,4	1	1	3	14,8	2	4	11	24,2	—	—	—
5,6	—	1	3	15.0	1	4	10	24,4	—	—	—
5,8	—	—	—	15,2	3	5	7	24,6	1	1	4
6,0	—	—	2	15,4	3	5	7	24,8	—	1	2
6,2	1	2	3	15,6	3	5	7	25,0	—	1	1
6,4	—	2	7	15,8	5	7	9	25,2	—	—	1
6,6	—	3	3	16,0	3	5	8	25,4	—	—	—
6,8	1	3	5	16,2	2	3	3	25,6	—	1	1
7,0	—	—	1	16,4	3	7	9	25,8	1	1	1
7,2	1	1	1	16.6	4	5	5	26,0	—	—	—
7.4	1	1	2	16,8	**21**	**49**	**92**	26,2	—	—	2
7,6	—	2	4	17,0	3	3	7	26,4	—	1	1
7,8	—	2	2	17,2	—	—	6	26,6	1	2	3
8,0	1	3	4	17,4	2	4	10	26,8	—	1	1
8,2	1	1	7	17,6	5	7	18	27,0	—	1	1
8,4	—	2	3	17,8	2	4	11	27,2	1	2	3
8,6	1	2	2	18,0	1	3	7	27,4	1	2	2
8,8	1	2	2	18,2	1	4	6	27,6	1	3	3
9,0	1	1	3	18,4	3	4	7	27,8	—	1	1
9,2	—	2	2	18.6	3	5	6	28,0	1	1	1
9,4	1	4	4	18,8	2	3	4	28,2	1	1	1
9,6	1	4	5	19,0	**20**	**56**	**92**	28,4	—	—	1
9,8	—	—	4	19,2	1	1	5	28,6	—	—	1
10,0	—	2	3	19,4	2	4	6	28,8	—	—	—
10,2	2	4	4	19,6	2	3	6	29,0	1	1	1
10,4	2	4	6	19,8	5	8	19	29,2	—	1	1
10,6	1	4	6	20,0	1	4	11	29,4	—	—	—
10,8	1	4	10	20,2	—	1	1	29,6	1	1	2
11,0	1	2	2	20,4	1	7	8	29,8	1	1	2
11,2	—	—	—	20,6	2	8	15				

IV. Die Grundlage der Messungen.

§ 9. **Die Bedingungen für normalen Kurvenverlauf.** Zu einer einwandfreien Ausmessung müssen die Registrierkurven den normalen Gang der Fig. 3 aufweisen. Das Bild kann durch Apparaturstörungen verändert werden. Im folgenden seien die hauptsächlichsten Störungen, die sich, soweit sie vorkamen, übersehen und beseitigen ließen, angeführt.

Bei Fig. 8a liegt eine induktive Übertragung von elektrischen Schwingungen auf die Spannungsleitung zur Kugel vor. Der Beleuchtungsstrom wird selbsttätig regelmäßig unterbrochen und eingeschaltet. so daß eine Zusammenlegung dieser Leitung mit der Elektrometerspannungszuführung Ursache der Übertragung von Induktionsströmen wird, die zu vermeiden sind.

Fig. 8b zeigt die Wirkung eines Abgleitens oder nicht richtigen Sitzens des Walzenkontaktes U. Sorgt man dafür, daß die Kontaktschneiden auf den sie führenden Schraubspindeln gut gleiten und der Walzendraht mit Petroleum gut gereinigt wird, so ist eine Störung von hier aus nicht zu erwarten.

Um Elektrometerkriechströme (Fig. 8c) zu vermeiden, muß der Bernsteinisolator der Auffängerdurchführung nicht gerieben werden und in einem möglichst feldfreien Raume sich befinden (Abdeckung durch geerdete Metallkappe), da sonst Nachwirkungserscheinungen auftreten. Bei starkem Instrumentgang empfiehlt sich vor Beginn der Registrierungen ein Abnehmen des Ionisationsteiles der Apparatur und gesondertes Evakuieren des Zwischenvakuums (G, H).

Konstante Batteriespannung an K ist Bedingung für ruhigen Kurvenverlauf. Ein Prüfmittel für die Brauchbarkeit von Batteriekästen ist dadurch gegeben, daß man das Ionisationsgefäß evakuiert und dann Spannung eines Einzelkastens anlegt. Ist er verwendbar, so muß die Vakuumkurve — bis auf eine Isolatornachwirkung vom Spannungsanlegen beim Freimachen — nahezu geradlinig sein (Fig. 8d); die Neigung richtet sich nach dem angewandten Kompensationsstrom. Bei fehlerhaften Akkumulatoren erhält man einen stark schwankenden Verlauf.

Gegenüber mechanischen Störungen spricht das Elektrometer kaum an. Nur Bodenunruhen durch stärkere Erdbeben werden verzeichnet.

Für eine brauchbare Registrierkurve ist sodann wesentlich, daß die Anzahl der durch α-Teilchen pro Stunde hervorgerufenen Elektrometer-

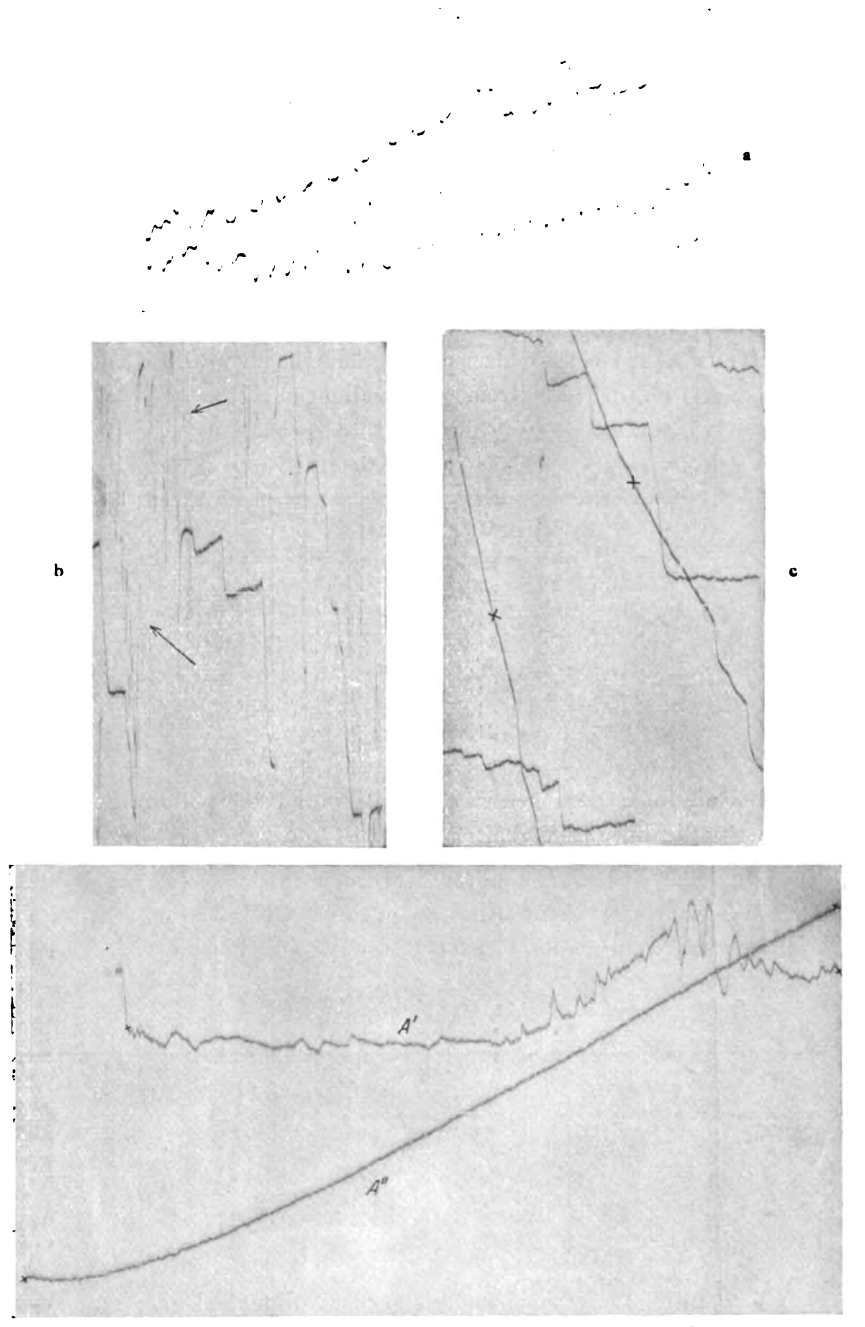


Fig. 8. Elektrometerstörungskurven. a) Induktive Übertragung elektrischer Schwingungen. b) Kontaktfehler. c) Kriechströme. d) A' fehlerhafte Vakuumkurve, A'' normale Vakuumkurve.

bewegungen nicht mehr als etwa 80 beträgt, da das Instrument für jedes α-Teilchen eine gewisse Schwingungsdauer (10 Sekunden) und Einstellungsdauer benötigt, bei deren Nichtbeachtung Einzelstöße nicht mehr getrennt werden. Im allgemeinen sind 40 bis 50 spontane Ionisationen pro Stunde am geeignetsten.

§ 10. Die Eichung. Zunächst ist die Linearität der Skale zu prüfen. Hierzu wurden über W und K durch ruckweises Drehen konstante Ladungen influenziert. Die Skale war in Millimeter geteilt (Abstand 2,1 m). Die visuelle Beobachtung gab bei einem Walzenstrom von 100,0 mA und einer Walzenstellungsänderung von 0,1 Umdrehungen (I evakuiert) folgende Elektrometereinstellungen E:

Tabelle 2.

E mm	$\varDelta E$	E mm	$\varDelta E$
331,5	21,5	179,3	21,7
310,0	21,5	157,6	21,8
288,5	21,8	135,8	21,8
266,7	22,0	114,0	22,5
244,7	21,8	91,5	23,0
222,9	21,8	68,5	
201,1	21,8		

Für die Registrierungen war das Interwall 100 bis 300 in Benutzung, das fast völlig lineares Verhalten zeigt.

Zur Empfindlichkeitsprüfung wurden über G ($R = 5{,}00\ \Omega$) 50,0 mV influenziert unter Abwechslung der Stromrichtung. Zwei der mehrfach ausgeführten Influenzversuche seien hier tabelliert:

Tabelle 3a.

	Stromrichtung	E	f	g, h	$\frac{g+h}{2}$
a	0	169,5			
b	—	56,0	170,0	114,0	$\frac{227{,}5}{2}$
c	0	170,5			
d	+	285,0	171,5	113,5	
e	0	172,5			

f = Mittel zweier aufeinanderfolgender Nullpunktslagen; $g = f - b$; $h = d - f$.

Tabelle 3b.

	Stromrichtung	E	f	$g'. h'$	$\frac{g'+h'}{2}$
a	0	176,5			
b	+	293,5	179,5	114,0	
c	0	182,5			$\frac{227,5}{2}$
d	—	70 0	184,5	113,5	
e	0	187,0			

Zur Umrechnung dieser Ausschläge in Ionenmaß, das bei radioaktiven Messungen angewandt wird, ist die Eichung der Influenzierungsvorrichtung (in $\mu\mu$F) erforderlich.

Diese geschah durch Vergleichung mit dem in § 5 beschriebenen kleinen Thomsonschen Normalkondensator in einer Brückenschaltung unter Benutzung des Elektrometers selbst als Nullinstrument; es gilt dann die Relation

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{C_N}{C_J}. \tag{12}$$

C_N = Normalkondensator; C_J = Influenzierungsringkapazität; W_1, W_2 = Vergleichswiderstände.

Unter Benutzung von Präzisionswiderstandskästen ergab die Einstellung für C_N/C_J den aus Tabelle 4 ersichtlichen Wert.

Tabelle 4.

W_1	W_2	C_N/C_J (gemittelt)
9214 Ω	8000 Ω	
9214	8000	
9229	8000	$\frac{9218}{8000}$
9227	8000	
9210	8000	
9223	8000	

Der mittlere Fehler des Mittelwertes beträgt ± 0,03 %.

C_N kann einmal aus den Dimensionen des Kondensators nach § 5, Gleichung (3) berechnet werden. Es war

$$r = 0,77 \text{ cm},$$

$$b = r' - r = 0,02 \text{ cm} \quad (r' = 0,79 \text{ cm}),$$

$$a = 0,300 \text{ cm}.$$

Unter Vernachlässigung des Korrektionsfaktors wird

$$C_N = 0,507 \text{ cm}$$

oder, da 0,9 cm $= 1\ \mu\mu$F,

$$C_N = 0{,}563\ \mu\mu\mathrm{F}.$$

Die genauere Formel gibt eine abzuziehende Korrektion von 1 ‰.

Der von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt experimentell auf 1 % genau festgestellte Wert war 0,562 $\mu\mu$F.

Dadurch wird

$$C_J = 0{,}488\ \mu\mu\mathrm{F}$$

und mittels der früher mitgeteilten Zahlen die Empfindlichkeit des Instrumentes berechenbar:

Über R (5 Ω) und G werden bei Benutzung von 50 mA influenziert:

$$I = 50\ \mathrm{mA}\ .\ 5\ \Omega\ .\ 0{,}488\ \mu\mu\mathrm{F},$$
$$= 122\,000\ \mathrm{mV}\ \mu\mu\mathrm{F}.$$

Unter Berücksichtigung, daß

$$1\ \mathrm{mV}\ \mu\mu\mathrm{F} = 0{,}9\ .\ 3{,}33\ .\ 10^{-6}\ \text{elst. Einh.}$$

und das Elementarquantum

$$e = 4{,}77\ .\ 10^{-10}\ \text{elst. Einh.}$$

hat, wird

$$1\ \mathrm{mV}\ \mu\mu\mathrm{F} = 6285\ \text{Elementarquanten (E. Q.).}$$

Also

$$I = 766\,770\ \text{E. Q.}$$

Da dies I einer Elektrometerbewegung von $\frac{227{,}5}{2}$ mm entsprach, wird:

$$\underline{1\ \mathrm{mm} = 6740\ \text{E. Q. (Ionen).}}$$

§ 11. Die Sättigungsfrage. Um den Einfluß der Sättigung auf die Stoßgrößenverteilung bei der Ionisation durch die α-Teilchen zu studieren, sei auf die Feldverhältnisse innerhalb des Ionisationsraumes näher eingegangen. Bei der verwandten Hohlkugel von 3,9 cm Radius und dem zylindrischen Auffänger mit dem Radius 0,025 cm sind für die Feldverhältnisse in der Äquatorialzone der Kugel die für einen Zylinderkondensator gültigen Beziehungen maßgebend. Die Feldstärke F in einem Punkte der Entfernung r Zentimeter vom Zentrum ist danach

$$F = \frac{V_2 - V_1}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \cdot \frac{1}{r}, \tag{13}$$

wo V_2 das Potential des äußeren Zylinders mit dem Radius R_2, V_1 das des inneren mit dem Radius R_1 bedeutet. Auf unseren Fall angewandt, ist

$$F = \frac{S}{5{,}3 \cdot r} \frac{\text{Volt}}{\text{cm}},$$

wenn S die an der Kugel liegende Spannung ist.

Bei $S = 630$ Volt — der bei den Hauptversuchen angewandten Spannung — ist für Punkte, die in unmittelbarer Nähe der Kugeloberfläche liegen, die Minimalfeldstärke 31 Volt/cm vorhanden. In 1 cm Entfernung von der Kugelwand beträgt F bereits 41 Volt/cm und steigt dann immer rascher an. In 3 cm Entfernung ist F beispielsweise 132 Volt/cm.

Für die Kugelteile, die oberhalb des Auffängers liegen, ist das Feld als ziemlich homogen anzusehen und für $S = 630$ Volt mit einer Durchschnittsfeldstärke von 150 Volt/cm zu rechnen. Befindet sich nun auf diesem Teile der Kugel ein aktiver Niederschlag, so bleibt jedoch noch eine Frage offen.

Infolge der räumlichen Anordnung der von α-Teilchen erzeugten Ionen längs der α-Bahn — also in Kolonnen — ist die Erreichung des Sattwertes von der Richtung des elektrischen Feldes zur Strahlenrichtung abhängig. Nach Versuchen Moulins* ist für Strahlen senkrecht zum Felde — wenn also Ionen voneinander gezogen werden — leichter Sättigung erreichbar als parallel dazu. Wie sind nun aber die Sättigungsverhältnisse in verschiedenen Strahlrichtungen, wenn Strahlen und Feld einen beliebigen Winkel φ_i miteinander einschließen?

Nähere theoretische Überlegungen zur Abhängigkeit des Sättigungszustandes von der Orientierung der Kolonnen gegen das elektrische Feld hat Jaffé** angestellt. Danach ist für einen bestimmten Winkel φ_i zwischen Feld und Strahlen die Sättigung Σ gegeben durch den Ausdruck:

$$\Sigma = \frac{1}{1 + \frac{\alpha N_0}{8 \pi D} \sqrt{\frac{\pi}{z}} \cdot S(z)}; \tag{14}$$

dabei ist

$$z = \frac{b^2 u^2 X^2 \sin^2 \varphi_i}{2 D^2},$$

$$S(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-s} ds}{\sqrt{s\left(1 + \frac{s}{z}\right)}},$$

* M. Moulin, Ann. chim. phys. 21, 550, 1910; 22, 26, 1911.
** G. Jaffé, Ann. d. Phys. 42, 303, 1913.

ein aus der Theorie der Besselfunktionen bekannter Ausdruck.

$$s = \frac{2u^2X^2t^2}{4Dt + b^2}.$$

α = Wiedervereinigungskoeffizient.

N_0 = Zahl der pro Zentimeter Bahn eines α-Teilchens erzeugten Ionenpaare.

D = Mittlerer Diffusionskoeffizient.

b = Ein für das Gas charakteristischer Kolonnenparameter.

u = Mittlere Ionenbeweglichkeit.

X = Elektrisches Feld.

t = Zeit.

Unter Zugrundelegung dieser Gleichungen kann man für ein bestimmtes X die Ionenmengenverteilungskurve eines aktiven Niederschlags gewinnen. Man denkt sich dazu zweckmäßig um die Strahlungsquelle als Mittelpunkt eine Halbkugel mit der α-Reichweite als Radius und teilt das Halbkugelvolumen in gleich dicke Schichten. Zu den diesen Schichten entsprechenden Kugelzonen gelangt dann immer derselbe Prozentsatz der Gesamtstrahlung. Die Öffnungswinkel α_i dieser Zonen und damit die Neigungen φ_i der α-Strahlen gegen die Feldrichtung lassen sich berechnen und zu den φ_i die Sättigungsgrade nach Jaffé angeben. Nachstehende Tabelle 5 gibt für $X = 50$ Volt/cm und $X = 150$ Volt/cm (für $R = 2$ cm und CO_2) die Resultate dieser Durchrechnung. Der Maximalsättigungsgrad, der bei $\varphi_i = 90^0$ erreicht wird, ist 100 gesetzt.

Tabelle 5.

Abhängigkeit des Sättigungszustandes von der Orientierung der Kolonnen gegen das elektrische Feld.

i	α_i	φ_i	Sättigung bei	
			50 Volt/cm	150 Volt/cm
1	5,7⁰	90,0⁰	100	100
2	5,8	84,3	99,4	99,6
3	5,9	78,5	98,9	99,2
4	6,1	72,6	98,3	98,9
5	6,5	66,5	97,2	98,3
6	6,9	60,0	96,1	97,8
7	7,6	53,1	94,7	97,2
8	8,7	45,5	93,3	96,7
9	11,0	36,8	89,4	95,6
10	25,8	25,8	83,3	94,0

Mit Abnahme der Größe von φ_i tritt also eine Verkleinerung der Stoßgrößen auf. Trägt man die aus der Tabelle 5 resultierenden Kurven auf, so ergibt sich Fig. 9a.

Wir erhalten also bei einem aktiven Niederschlag — wie bereits in § 7 diskutiert — eine charakteristische Spitze, für die der aus den Moulinschen Tabellen zu entnehmende Sättigungsgrad bei senkrechter Inzidenz von Strahl zu Feld maßgebend ist. Die Kurve A in Fig. 6 wird

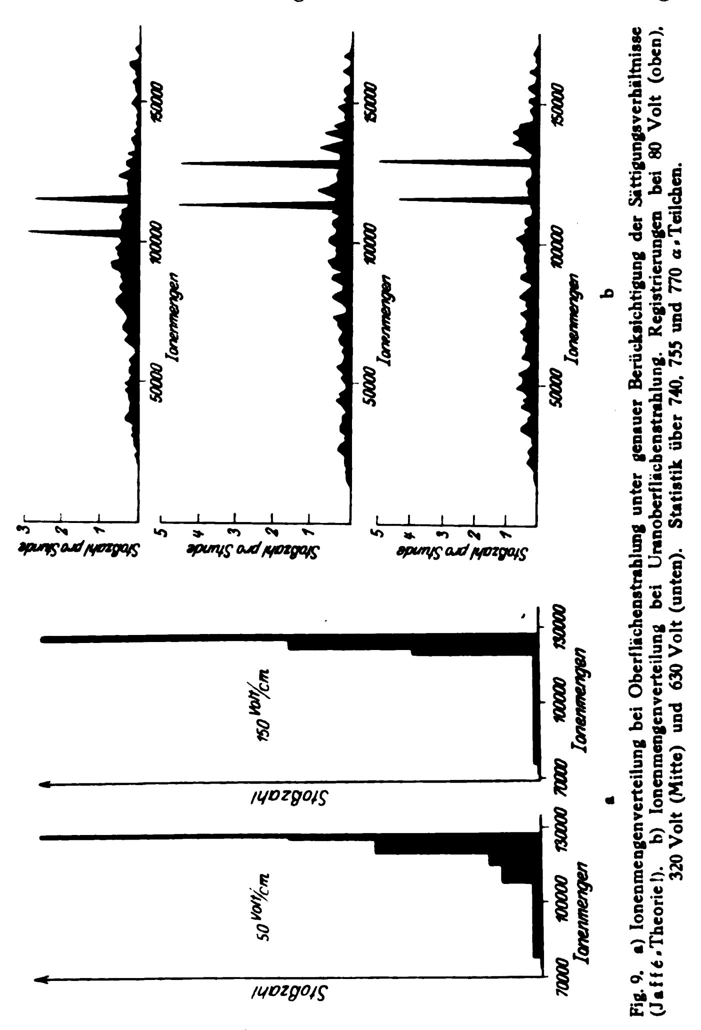


Fig. 9. a) Ionenmengenverteilung bei Oberflächenstrahlung unter genauer Berücksichtigung der Sättigungsverhältnisse (Jaffé-Theorie!). b) Ionenmengenverteilung bei Uranoberflächenstrahlung. Registrierungen bei 80 Volt (oben), 320 Volt (Mitte) und 630 Volt (unten). Statistik über 740, 755 und 770 α-Teilchen.

bei genauerer Berücksichtigung der verschiedenen Sättigungsgrade nun noch etwas modifiziert. Nach kleinen Ionenmengen hin ist die Spitze abgeflacht, und zwar ist sie (links) um so breiter, je niedriger die Feldstärke ist. Bei ganz schwachem elektrischen Felde müßte nach den jetzigen Überlegungen die Höhe der Spitze abnehmen.

Mit Uran durchgeführte Versuche geben ein der Theorie analoges Bild der Ionenverteilung. Es wurde der obere Teil einer Kupferkugel, die selbst wenig α-Aktivität zeigt, schwach mit Uran ($\frac{1}{2000}$ mg) infiziert. Die Kugelspannung betrug 80, 320 und 630 Volt; 760 mm CO_2-Füllung. Abszisse ist die Ionenmenge, Ordinate die Zahl der α-Stöße pro Stunde. Die Meßergebnisse, die noch in anderem Zusammenhang Verwertung finden, zeigt Fig. 9b. Die Spitzenbildung ist evident; der linksseitige Spitzenabfall ist etwas stärker als der vorauszusehende, was für ein recht günstiges Feld sprechen würde. Die oben angedeutete Erniedrigung der Spitze und das Anwachsen kleinerer Ionenmengen bei niedrigen Feldstärken macht sich wohl bei der 80-Voltkurve bemerkbar. Aus der Lage der Spitzen ergibt sich für die von Uran I und Uran II erzeugten Ionenmengen bei 80 Volt: $k = 115000$ und 129000, bei 320 Volt: $k = 117000$ und 132000, schließlich bei 630 Volt: $k = 116000$ und 129000.

Jeder Wert ist auf $\pm 1\%$ genau.

V. Die Messungen*.

§ 12. **Infektionen mit bekannten radioaktiven Substanzen.** A. Uran. Der Klärung der Frage der von α-Teilchen erzeugten Ionenmengen diente zunächst eine Uranregistrierung. Da 1 g Uran pro Sekunde 23 700 α-Teilchen aussendet, wurden zur Erlangung von etwa 30 Stößen pro Stunde nur 104 mg Uranylnitrat, das 50 mg reinem Uran entspricht, in 500 ccm destillierten Wassers gelöst, zweimal 1 : 10 verdünnt und 0,5 ccm Lösung auf der oberen Schale einer Kupferprobekugel, die etwa acht Teilchen pro Stunde gibt, verdampft. Von diesem Uranpräparat ($\frac{1}{2000}$ mg U) war eine einseitige Strahlung von rund 22 Teilchen pro Stunde zu erwarten. Füllung: 760 mm CO_2; Spannung: 630 Volt. Die Stoßzahlstatistik über 770 α-Teilchen geben Tabelle 6 sowie Fig. 10a und b. Fig. 10a ist eine deutlichere Umzeichnung der Punkte des Meßblattes der Punktiermaschine. Durchschnittsstoßzahl pro Stunde: 40. (Kompensationskorrektion: + 0,2 mm; vgl. § 8 gegen Ende.)

B. Radium. Ein schmaler, von Radium schwach infizierter Kupferstreifen wurde in die Probekugel (Cu) eingelegt. Gasfüllung: 760 mm CO_2; Spannung an Kugel: 630 Volt. Statistische Verwertung von 590 α-Stößen. Tabelle 7, Fig. 11. (Keine Korrektion durch Kompensation.)

---

* Hier werden nur die Beobachtungsresultate mitgeteilt. Ihre Diskussion folgt geordnet in Abschnitt VI.

§ 13. **Uran und Polonium in dicker Schicht.** Versuche mit Wandmaterial, bei dem die radioaktive Beimengung bekannt war, zeigten, inwieweit die Häufigkeitsverteilung mit den theoretischen Erwartungen in Einklang zu bringen ist.

Um eine Kurve für Uran in dicker Schicht aufzunehmen, wurde zuvor Gelatine in erhitztem Zustand mit mehreren Tropfen einer so ab-

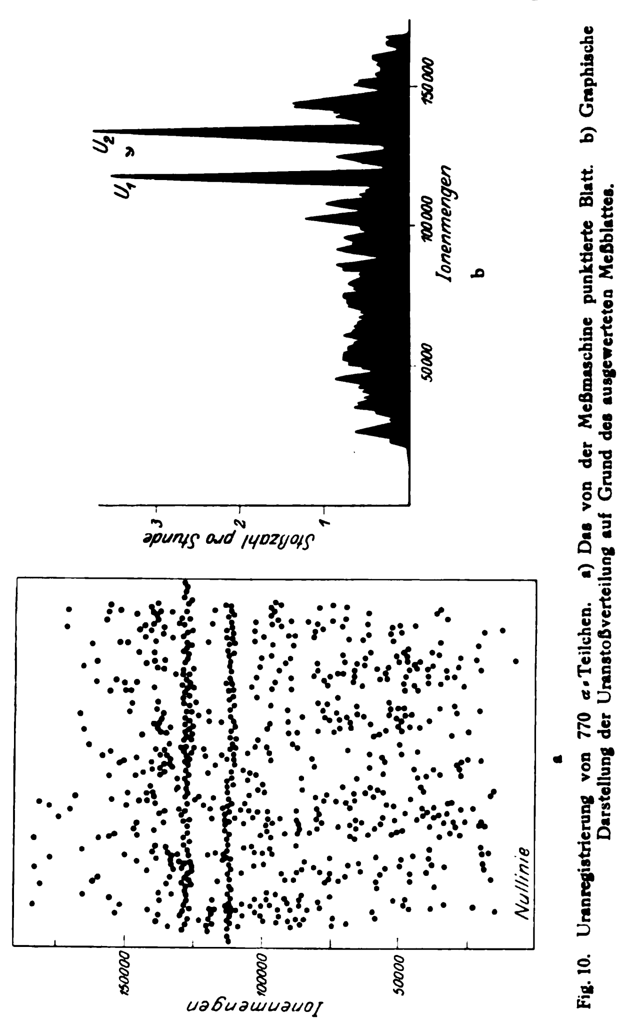


Fig. 10. Uranregistrierung von 770 α-Teilchen. a) Das von der Meßmaschine punktierte Blatt. b) Graphische Darstellung der Uranstoßverteilung auf Grund des ausgewerteten Meßblattes.

geglichenen Uranlösung versetzt, daß eine brauchbare Stoßzahl herauskam; auf einer Schale der Kupferprobekugel konnte sie, gleichmäßig verteilt, erstarren. Spannung wie üblich 630 Volt; 760 mm CO_2-Druck.

Tabelle 6. Uraninfektion.

Stoßgröße in Millimetern	Stoßzahl					Stoßgröße in Millimetern	Stoßzahl				
(1 mm = 6740 Ionen)	,0	,2	,4	,6	,8	(1 mm = 6740 Ionen)	,0	,2	,4	,6	,8
2	—	1	1	—	2	16	7	3	3	4	3
3	5	4	3	5	3	17	75	4	5	5	7
4	1	2	2	4	10	18	6	3	3	4	5
5	7	4	4	2	3	19	85	5	3	6	8
6	9	4	7	4	6	20	15	10	10	15	10
7	11	8	7	7	11	21	10	2	2	3	5
8	3	5	3	8	7	22	1	6	5	1	4
9	6	6	4	7	7	23	6	2	1	—	6
10	9	6	6	4	7	24	2	—	1	1	3
11	9	3	6	4	10	25	1	1	—	2	1
12	7	5	2	3	9	26	—	—	2	—	1
13	8	4	6	5	7	27	2	1	1	—	—
14	7	6	8	7	10	28	—	—	—	—	—
15	12	6	7	4	7	29	1	—	—	—	—

Tabelle 7. Radiuminfektion.

Stoßgröße in Millimetern	Stoßzahl					Stoßgröße in Millimetern	Stoßzahl				
(1 mm = 6740 Ionen)	,0	,2	,4	,6	,8	(1 mm = 6740 Ionen)	,0	,2	,4	,6	,8
2	—	—	1	—	—	14	2	5	3	3	5
3	—	1	1	—	—	15	5	5	4	3	8
4	1	1	2	—	2	16	9	5	6	8	14
5	2	2	1	—	—	17	9	8	14	8	13
6	3	2	1	3	4	18	9	10	9	15	14
7	1	4	1	2	4	19	17	16	14	16	14
8	2	5	1	1	2	20	9	92	7	4	12
9	—	2	1	5	1	21	14	6	3	2	6
10	2	3	1	5	5	22	2	2	7	4	4
11	1	4	2	2	4	23	4	1	1	2	2
12	5	4	3	4	3	24	—	—	2	2	3
13	2	4	2	3	3	25	2	—	—	—	—

Die Statistik über 1220 α-Teilchen zeigt Fig. 12. Die statistisch zu erwartende Schwankungsbreite ist nach § 8, Gleichung (9) berechnet und in der Figur berücksichtigt.

Eine natürliche Verteilung eines bekannten Radioelements in einem Metall haben wir in dem das Polonium enthaltenden Blei vor uns. Frische Bleifolie zeigte sich so aktiv, daß 1,5 cm² Pb zur Erzielung von 75 Stößen pro Stunde genügten. Die statistische Verwertung der angesetzten Registrierungen über 1100 α-Teilchen zeigt Fig 13.

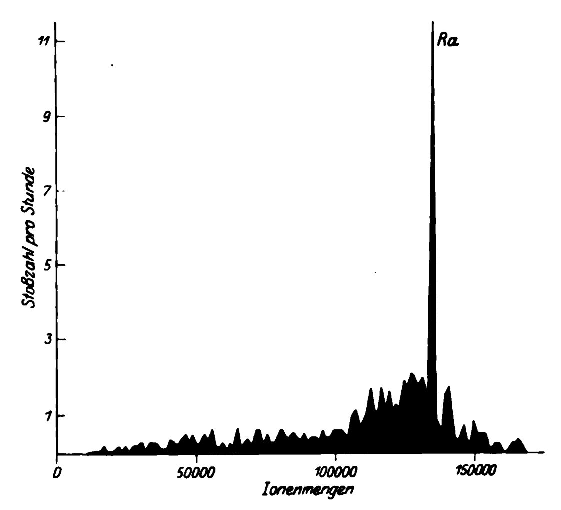


Fig. 11. Radiumregistrierung. Statistik über 590 α-Teilchen.

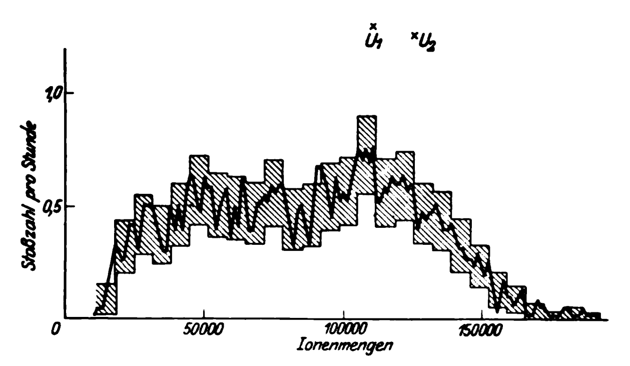


Fig. 12. Uran in dicker Schicht. Statistik über 1220 α-Teilchen.

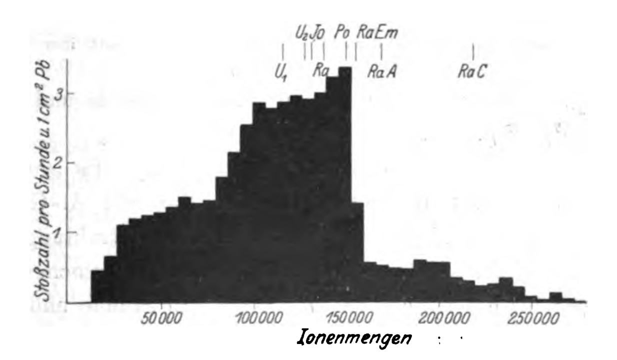


Fig. 13. Bleiregistrierung (Polonium!). Statistik über 1100 α-Teilchen.

§ 14. Kupfer. Die Erforschung der Häufigkeitsverteilung der α-Stöße als Funktion der Ionisationsgröße für verschiedene Metalle war das nächste Ziel. Zunächst wurden zwei Kupfermeßreihen angesetzt.

A. Kupferprobe I. (Handelskupfer.) Aus handelsüblichem Kupferblech wurde die Hohlkugel K nur mittels Stahl in Messingformen gedrückt und mit einer Putzpomade hochglanz poliert. Das Ausreiben mit Schmirgel wurde — bei allen Metallen — vermieden, da sich zeigte, daß 10 cm² Schmirgelpapier eine Stoßzahl von 25 bis 30 pro Stunde aufwies! Die Statistik erstreckte sich auf 1100 Stöße (Spannung 600 Volt;

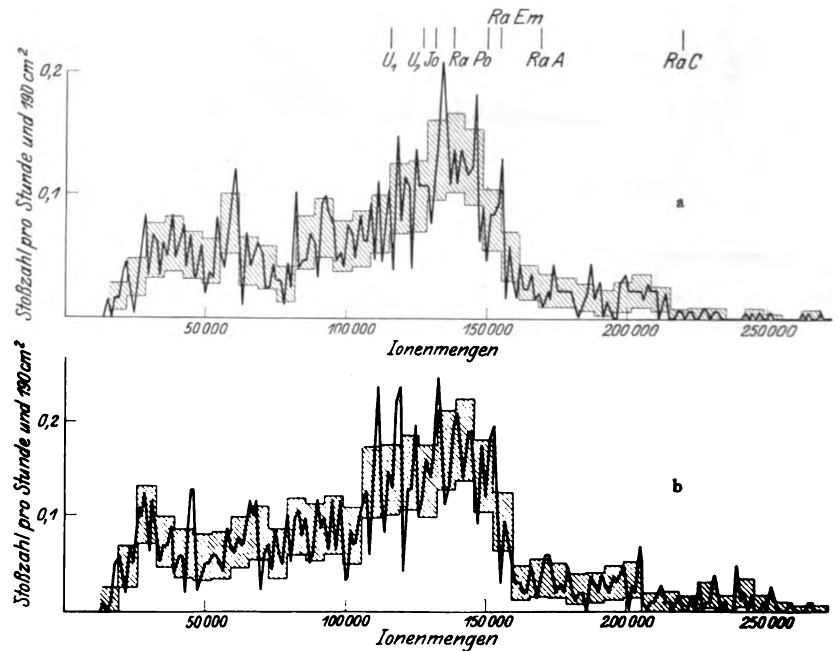


Fig. 14. a) Kupfer I. Statistik über 1100 α-Teilchen. b) Kupfer II. Statistik über 1225 α-Teilchen.

760 mm CO_2). Die Stoßzahl betrug nur 8,4 pro Stunde und Kugeloberfläche (190 cm²); Fig. 14a.

B. Kupferprobe II. (Elektrolytkupfer.) Es wurde sodann hochwertiges Elektrolytkupfer, das von der Mansfeld A.-G. entgegenkommenderweise zur Verfügung gestellt war, auf α-Strahlung hin untersucht. Die von 1225 α-Stößen bei 600 Volt aufgenommenen Registrierungen ergeben für die Durchschnittsstoßzahl pro Stunde und Oberfläche 12,1, also 45 % mehr als für Kupferprobe I. Tabelle 8 (Korrektion: — 0,2 mm), Fig. 14b.

Tabelle 8. Kupfer.

Stoßgröße in Millimetern	Stoßzahl					Stoßgröße in Millimetern	Stoßzahl				
(1 mm = 6740 Ionen)	,0	,2	,4	,6	,8	(1 mm = 6740 Ionen)	,0	,2	,4	,6	,8
2	—	1	—	1	5	21	21	18	14	19	19
3	6	4	2	7	5	22	15	9	18	12	18
4	11	10	13	6	12	23	20	8	3	10	7
5	9	5	7	7	9	24	5	3	3	2	2
6	4	6	6	2	13	25	5	3	1	3	6
7	13	2	4	5	5	26	6	4	2	3	2
8	6	6	5	4	9	27	5	2	1	2	2
9	7	6	8	7	9	28	—	4	3	2	4
10	12	10	12	2	6	29	3	2	4	3	4
11	7	4	9	6	5	30	5	—	3	2	7
12	11	5	10	11	8	31	1	—	1	1	2
13	10	5	6	12	9	32	3	1	1	—	1
14	10	6	12	6	12	33	2	—	—	2	—
15	11	3	9	7	10	34	3	—	1	1	4
16	11	13	6	15	24	35	3	—	1	1	—
17	12	8	15	13	22	36	5	1	2	—	2
18	24	4	13	13	20	37	—	—	1	—	3
19	10	12	16	14	17	38	1	—	—	—	1
20	25	18	11	13	19	39	—	—	—	—	—

§ 15. Zink. A. Zinkprobe I. Handelsübliches Zink (Bleigehalt 1,09 %) wurde in Blockform gegossen und aus dem Block eine Hohlkugel ausgedreht. Wegen einer bemerkenswerten Stoßzahlverteilung wurde die Statistik über 2100 α-Teilchen erstreckt. Kugelspannung 425 Volt; 760 mm CO_2-Füllung. Die Verteilung bei 900, 1800, 2100 Stößen gibt Tabelle 9. Fig. 15a und Fig. 7. Durchschnittsstoßzahl pro Stunde und 190 cm^2: 20,3.

B. Zinkprobe II. Die zweite Zinkprobe wurde in Blechform verwandt. Dieses Zink II hatte nach chemischer Analyse bis auf 0,1 $^0/_{00}$ keinen Bleigehalt. Die Statistik von 2200 α-Teilchen bei 600 Volt Spannung (760 mm CO_2) zeigt Fig. 15 b. Die Stoßzahl pro Stunde und Kugeloberfläche betrug 22,6.

C. Zinkprobe III. Hier wurde Zincum purissimum (zur Analyse), das von der Mansfeld A.-G. aus Stäben umgegossen und in Blech gewalzt worden war, verwandt. Statistik über 950 α-Teilchen bei 630 Volt Kugelspannung. Stündliche Durchschnittsstoßzahl: 69. Fig. 15 c.

D. Zinkprobe IV. Zink I wurde in Salpetersäure gelöst und mittels Schwefelammoniums Zink als Sulfid herausgefällt. Der Niederschlag, aus 12,5 g Zink gewonnen, wurde auf Kupfer in dicker Schicht

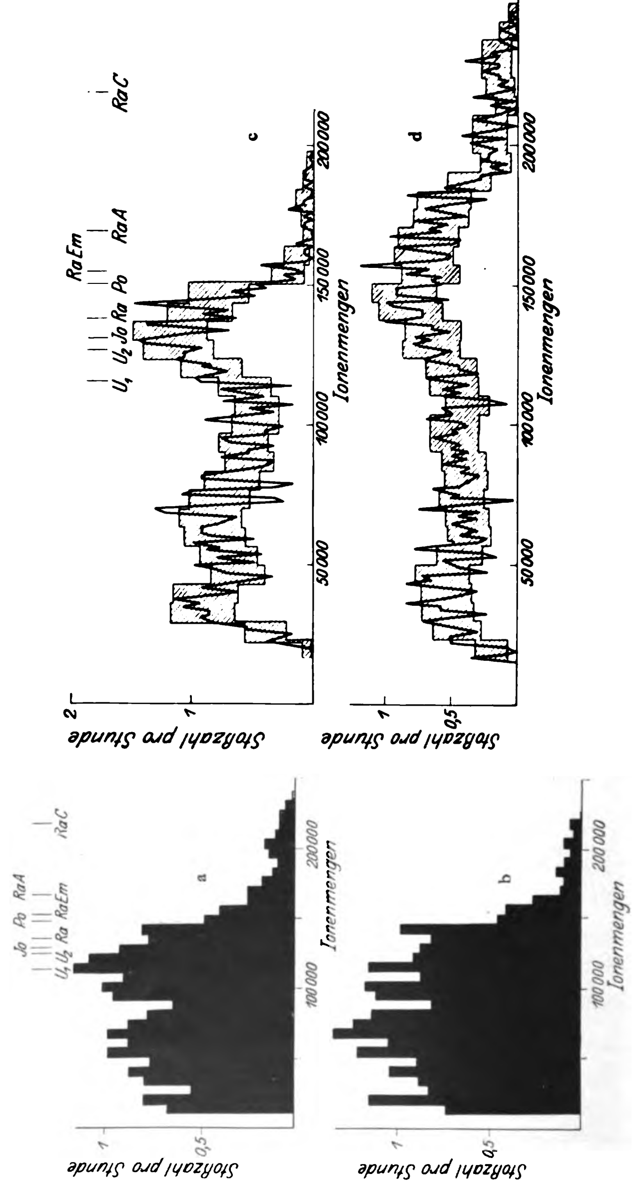


Fig. 15. Zinkregistrierungen. a) Zink I. Statistik über 2100 α-Teilchen. b) Zink II. Statistik über 2200 α-Teilchen. c) Zink III. Statistik über 950 α-Teilchen. d) Zink IV. Statistik über 1060 α-Teilchen.

Tabelle 9. Zink.

Stoßgrößen, zu vollen Millimetern zusammengefaßt (1 mm = 6740 Ionen)	Stoßzahlen			Stoßgrößen, zu vollen Millimetern zusammengefaßt (1 mm = 6740 Ionen)	Stoßzahlen		
	Nr. 52—62	Nr. 52—71	Nr. 52—74		Nr. 52—62	Nr. 52—71	Nr. 52—74
2	27	60	70	26	6	16	17
3	26	68	83	27	7	9	12
4	26	50	57	28	3	9	9
5	36	69	82	29	6	13	14
6	48	85	89	30	11	15	16
7	30	69	78	31	7	10	10
8	50	92	101	32	3	6	9
9	46	81	91	33	2	4	7
10	40	91	101	34	1	2	3
11	48	79	90	35	4	7	7
12	33	73	79	36	1	2	3
13	21	57	65	37	1	1	1
14	49	94	108	38	4	5	6
15	44	96	114	39	1	3	3
16	36	82	92	40	2	5	6
17	38	101	119	41	3	4	4
18	50	90	109	42	1	2	2
19	42	81	93	43	—	4	4
20	29	65	78	44	3	5	5
21	36	71	83	45	1	2	3
22	20	41	49	46	—	—	—
23	18	38	40	47	3	3	3
24	16	25	25	48	—	1	1
25	11	18	25	49	—	—	—

Tabelle 10. Neue Strahler im Zinkrückstand.

Stoßgröße in Millimetern	Stoßzahl					Stoßgröße in Millimetern	Stoßzahl				
(1 mm = 6740 Ionen)	,0	,2	,4	,6	,8	(1 mm = 6740 Ionen)	,0	,2	,4	,6	,8
2	—	—	—	—	—	17	4	4	**44**	3	3
3	1	—	3	2	2	18	4	7	6	2	4
4	2	4	1	2	3	19	2	**42**	1	2	5
5	4	3	5	1	3	20	6	3	4	4	5
6	1	**10**	2	2	1	21	2	3	2	1	—
7	1	2	2	5	3	22	1	1	**30**	2	2
8	6	3	3	1	3	23	2	1	3	3	3
9	4	4	1	2	2	24	6	2	1	3	1
10	1	**20**	2	2	3	25	1	1	—	1	—
11	3	3	6	1	3	26	1	3	—	1	—
12	3	3	4	2	1	27	—	1	2	1	4
13	2	1	4	1	1	28	—	1	1	—	1
14	2	1	—	1	2	29	—	—	—	2	2
15	**16**	1	1	—	—	30	2	—	—	—	2
16	4	1	3	4	2	31	1	2	—	2	1

aufgetragen. Registrierzahl: 1060 α-Teilchen. Spannung 600 Volt. Die Statistik zeigt Fig. 15 d.

§ 16. Rückstände und Niederschläge gelösten Zinks. Es mußte versucht werden, ob durch chemische Prozesse sich aus Zink Stoffe abscheiden ließen, bei denen die (in § 20 diskutierten) Anomalien der Zinkverteilungskurven gesteigert waren. Nach den Erfahrungen bei den Versuchen mit Uran und Radium war es wünschenswert, aus Oberflächenstrahlungskurven dies zu ermitteln.

A. Zinkrückstand I. Zink I wurde in HNO_3 gelöst: der aus der mit H_2O verdünnten salpetersauren Lösung durch Dekantieren erhaltene, wenige Milligramm betragende Rückstand von 10,5 g Zink wurde

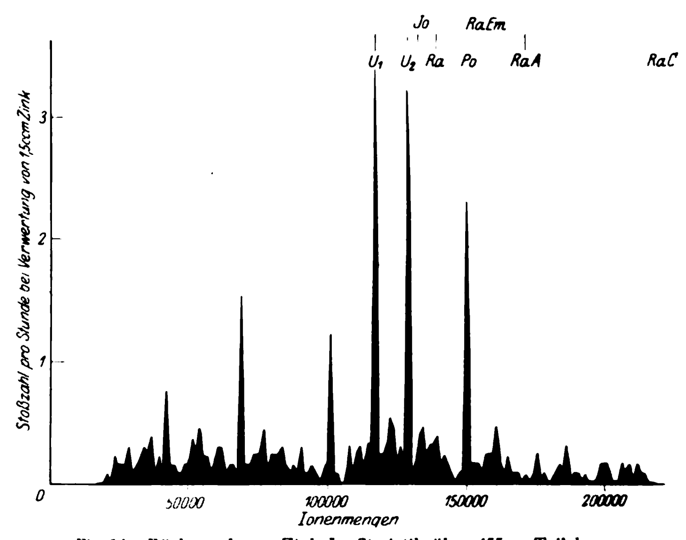


Fig. 16. Rückstand von Zink I. Statistik über 455 α-Teilchen.

fein zerstampft und auf die mit etwas Zaponlack bestrichene Kupferhohlkugel gestäubt. Das Resultat der hiermit durchgeführten Registrierungen von 455 α-Teilchen zeigen Tabelle 10 und Fig. 16. Durchschnittsstoßzahl pro Stunde: 35. Spannung 600 Volt, 760 mm CO_2. (Die Korrektion aus der Kompensation ist schon berücksichtigt.)

B. Zinkrückstand II. Eine weitere Registrierung wurde mit einem Rückstand durchgeführt, der beim Lösen von etwa 15 g des in § 15 erwähnten Zinks II in verdünnter Schwefelsäure übrigblieb. Der Rückstand wurde nach Waschen auf dem Filter mittels H_2O auf die Kupferschale gestäubt. Die mit der Meßmaschine analysierten Kurvenblätter geben die Punktverteilung der Fig. 17 a. Die hieraus ermittelte Verteilungs-

kurve von 900 α-Teilchen zeigt Fig. 17 b. Spannung 600 Volt, 760 mm CO_2. Durch Zirkelausmessung wurde eine erste Verteilungskurve mit Stoßmaxima bei 6,2, 10,2 und 15,0 mm gewonnen.

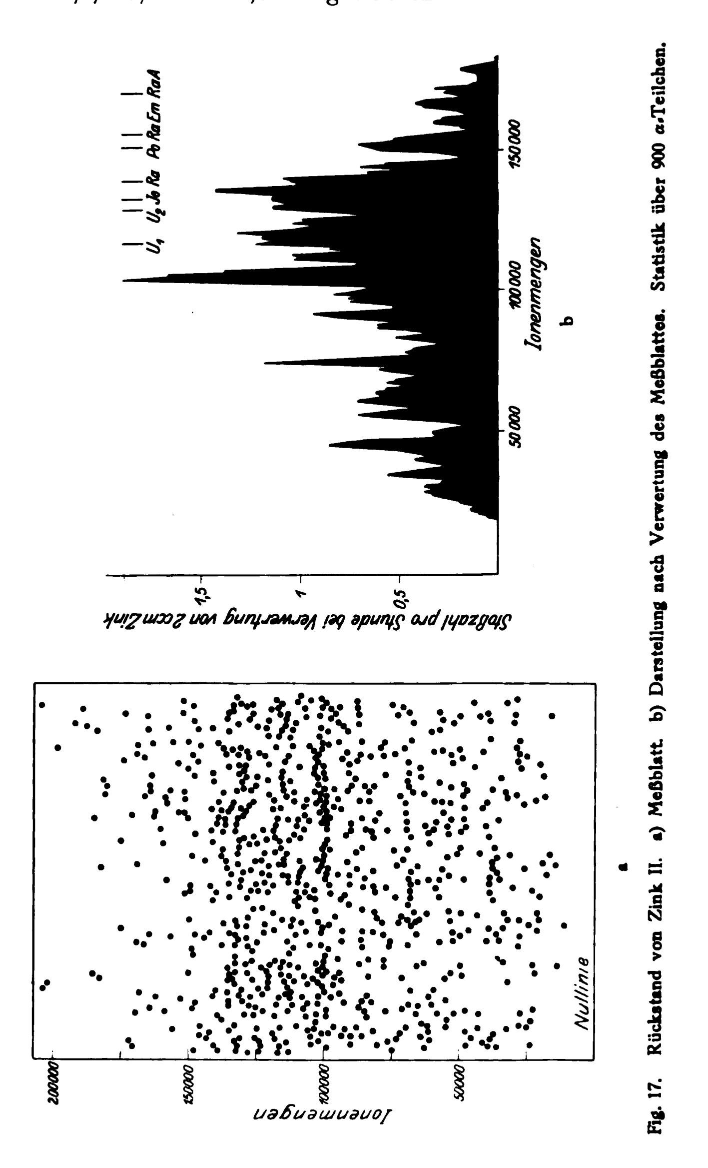


Fig. 17. Rückstand von Zink II. a) Meßblatt. b) Darstellung nach Verwertung des Meßblattes. Statistik über 900 α-Teilchen.

C. Niederschlag I aus Zinklösung. Zink I wurde in HNO_3 gelöst und das vorhandene Pb (§ 15) mit H_2SO_4 gefällt und untersucht.

Die Verteilung der bei 600 Volt registrierten 1100 α-Teilchen zeigen Tabelle 11 (Kompensationskorrektion: + 0,2 mm) und Fig. 18 a.

D. Niederschlag II aus Zinklösung. Eine weitere Fällung wurde mittels H_2S durchgeführt. Wieder war dazu Zink I (1,8 g) in

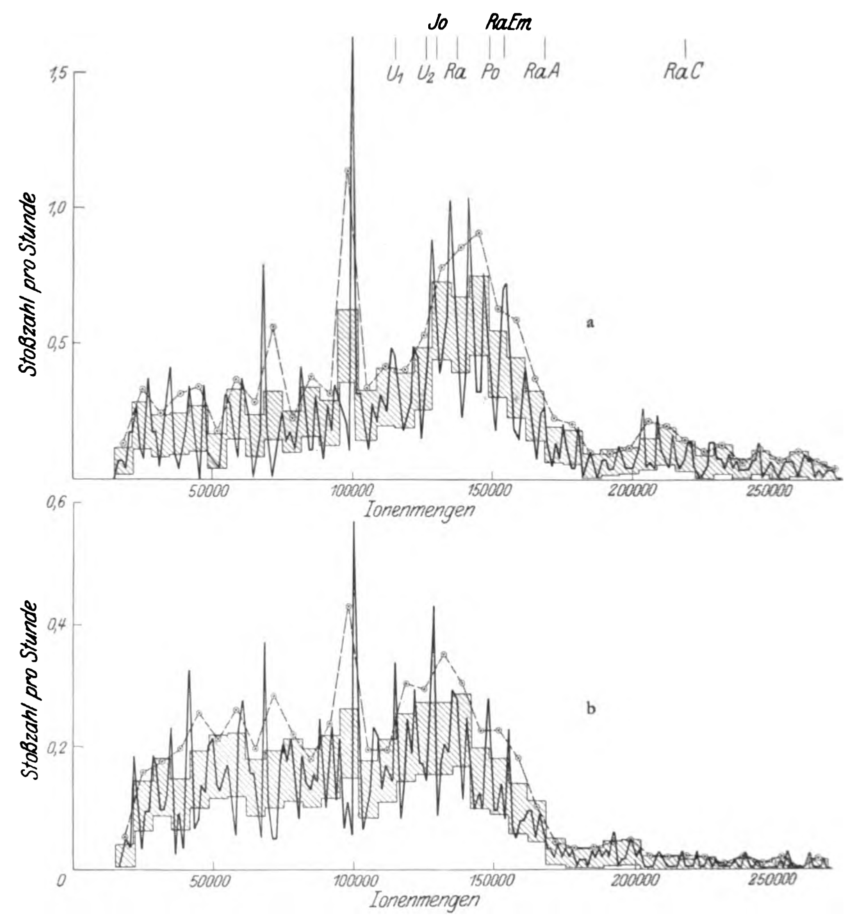


Fig. 18. Niederschläge aus Zinklösung. a) Niederschlag I. Statistik über 1100 α-Teilchen. b) Niederschlag II. Statistik über 1160 α-Teilchen.

HNO_3 gelöst worden. Der Niederschlag wurde wie üblich auf Kupfer gestäubt. Statistik über 1160 α-Teilchen. 600 Volt Spannung, 760 mm CO_2. Die Verteilungskurve gibt Fig. 18 b. (Stoßmaxima bei 6,2, 10,2, 15,0 mm.)

§ 17. Weitere orientierende Tiefenstrahlungskurven. Messungen mehr provisorischen Charakters wurden noch an anderen Metallen durchgeführt.

Tabelle 11. Neue Strahler im Niederschlag einer Zinklösung.

Stoßgröße in Millimetern (1 mm = 6740 Ionen)	Stoßzahl ,0	,2	,4	,6	,8	Stoßgröße in Millimetern (1 mm = 6740 Ionen)	Stoßzahl ,0	,2	,4	,6	,8
2	—	2	2	1	5	21	30	17	9	9	22
3	5	8	3	2	11	22	16	9	5	11	20
4	5	5	1	4	8	23	21	11	5	4	8
5	12	3	1	3	5	24	12	8	5	2	7
6	10	5	2	—	10	25	8	3	1	4	2
7	3	2	2	1	7	26	6	3	1	1	6
8	9	8	5	2	11	27	—	2	3	2	—
9	9	6	—	3	5	28	2	2	1	1	3
10	**23**	4	—	2	5	29	4	2	1	1	2
11	7	4	5	3	6	30	3	8	1	2	—
12	12	9	3	3	9	31	7	3	2	1	5
13	5	2	8	5	10	32	2	1	2	4	4
14	8	7	6	3	**47**	33	1	—	—	2	4
15	9	9	5	3	8	34	4	2	2	1	3
16	6	9	8	7	14	35	1	2	1	1	1
17	13	10	5	6	8	36	2	2	4	—	1
18	14	13	4	9	14	37	2	1	—	1	2
19	25	18	11	13	17	38	2	2	—	2	3
20	30	18	12	6	11	39	2	2	—	1	—

A. Bei Aluminium wurden 500 α-Teilchen registriert. Die Statistik darüber bringt Fig. 19 a.

B. Von Messing wurden zwei Proben untersucht, einmal die Strahlung einer aus einem Block gedrehten Kugel (Messing I), sodann handelsübliches Messingblech (Messing II). Hiervon zeigt Fig. 19 d eine Statistik (240 α-Teilchen).

Tabelle 12. α-Emission verschiedener Metalle.

Substanz	Zahl der registrierten α-Teilchen	Stoßzahl pro Kugeloberfläche und Stunde	Stoßzahl pro cm² und Stunde	Stoßzahl pro 1 ccm Substanz und Sekunde
Al	500	41,0	0,22	0,015
Cu I	1100	8,4	0,04	0,006
Cu II	1230	12,1	0,06	0,009
Zn I	2200	22,6	0,12	0,015
Zn II	2100	20,3	0,11	0,013
Zn III	950	69	0,36	0,044
Messing I	240	21,7	0,11	0,014
Messing II	1020	44,7	0,24	0,031
Sn	530	140	0,74	0,070
Au	220	4370	23	4,570
Pb I	1100	8550	45	5,185
Pb II (alt)	30	68	0,36	0,041

C. Es wurde sodann mit einer Goldfolie registriert. Dazu war Gold elektrolytisch auf Kupfer niedergeschlagen worden. Statistik über 220 α-Teilchen (Fig. 19e).

D. Frisches Blei von Kahlbaum zeigte infolge starken Poloniumgehaltes hohe Stoßzahl. Eine Proberegistrierung mit 150 Jahre altem

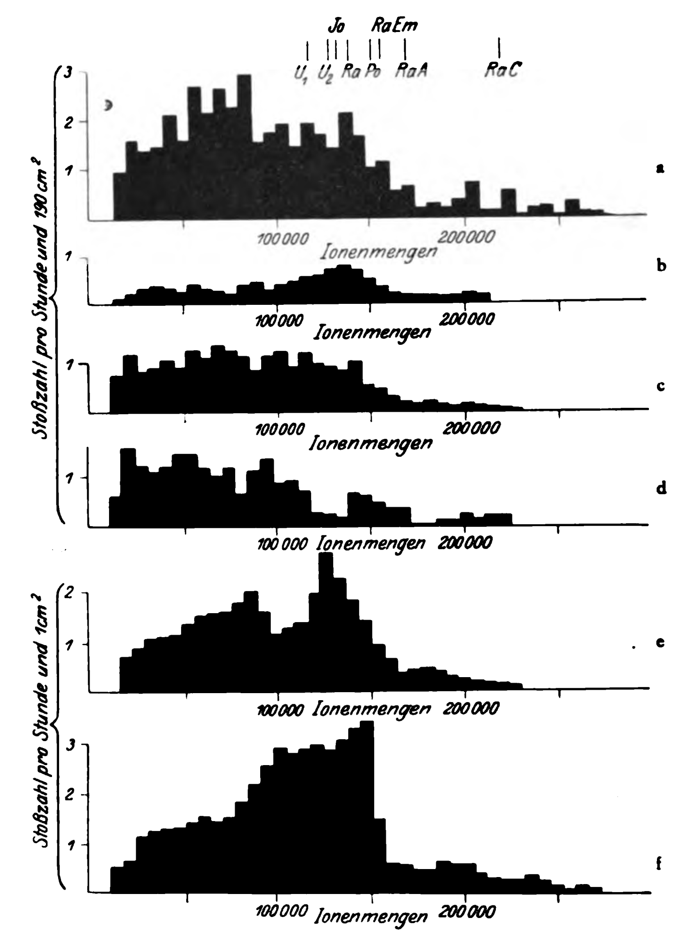


Fig. 19. Ionenmengenverteilungskurven verschiedener Metalle. a) Aluminium (500 α-Teilchen). b) Kupfer (1100 α-Teilchen). c) Zink (2200 α-Teilchen). d) Messing (240 α-Teilchen). e) Gold (220 α-Teilchen). f) Blei (1100 α-Teilchen).

Blei wies dagegen eine um 99,2 % geringere Stoßhäufigkeit pro Flächen- und Zeiteinheit auf*.

* Vgl. G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **25**, 191, 1924.

E. Eine aus Vollmaterial gedrehte Zinnkugel zeigte äußerst starke Stoßfrequenz.

Es folgt eine Zusammenstellung der Stoßzahlen für die verschiedenen Materialien (Tabelle 12). Die Stoßhäufigkeit pro Kubikzentimeter Substanz und Sekunde ist aus der Oberflächenstrahlung und dem Bremsvermögen innerhalb des Metalls hergeleitet.

VI. Diskussion der Messungen.

§ 18. **Die Ionenmengenmessung an Uran und Radium. — Ergebnisse anderer Autoren.** Als ein Vorzug der angewandten Methode tritt das lokale Nebeneinander verschiedener α-Strahlgruppen — bei Uran der beiden im Gleichgewicht vorhandenen Komponenten Uran I und Uran II — in Erscheinung; wir haben ein Analogon zur Wilsonschen Nebelmethode vor uns, nur daß hier auch noch genaue, quantitative Angaben über die von den verschiedenen α-Strahlern erzeugten Ionenmengen gemacht werden können.

Der Kurvenverlauf für Uran ist im ganzen in Übereinstimmung mit der Erwartung. Nach § 7, Gleichung (7) folgt für

$$\left(\frac{Z_B}{Z}\right)_{U\,I} = \frac{R_{CO_2}}{2\,r} = \frac{1{,}8}{7{,}8} = 0{,}23,$$

$$\left(\frac{Z_B}{Z}\right)_{U\,II} = \frac{2{,}1}{7{,}8} = 0{,}27,$$

da $R_{U\,I} = 2{,}7$ cm; $R_{U\,II} = 3{,}1$ cm ist.

25 % der Uranstöße müssen also verkürzt sein. Nun kann man weiter ansetzen:

Kupferwandungseffekt: 200 Teilchen,

leichte Radiuminfektion: 200 Teilchen

(statt der erwarteten 22 Stöße, 40 pro Stunde!).

So bleibt für Uranvollstöße ein Rest von 270 Teilchen, d. h. 35 %. Vorhanden sind 25 %; das Fehlen dieser 10 % findet nach dem in § 11 Gesagten seine Erklärung.

Aus der Lage der Spitzen (17,2, 19,2 mm) folgt unter Berücksichtigung der Sättigungsverhältnisse (§ 11) und aus der Feststellung, daß für Kohlensäure die relative Ionisation nach den Resultaten der in aller-

jüngster Zeit noch bestätigten Messungen von W. H. Bragg, T. S. Taylor und anderen* um 1 % höher liegt als für Luft:

$$k_{\mathrm{U\,I}} = 1{,}16 \cdot 10^5,$$

$$k_{\mathrm{U\,II}} = 1{,}29 \cdot 10^5.$$

Nach der Art der Ausmessung und der Genauigkeit der Eichung (§ 10) sind die Werte auf ± 1 % genau.

Die Spitze von dem auf Kupfer infizierten Radium liegt bei 20,2 mm und entspricht bei Beachtung der Sättigung und Füllung der Ionenzahl:

$$k_{\mathrm{Ra}} = 1{,}36 \cdot 10^5.$$

Der Anteil der Vollstöße beträgt 16 %. Von der Kupferkugel und der Abbremsung von Radiumteilchen rühren 40 % der Stöße her. Der Rest Nicht-Radiumstöße von 44 % erklärt sich, wenn man neben den Bemerkungen in § 11 noch berücksichtigt, daß in der Kurve (Fig. 11) über 10 % Stöße mit größerer Reichweite als Radium — wahrscheinlich Verunreinigungen der Radiumlösung durch Ra C, Ra A und Ra Em — auftreten, die einen Anteil kleiner Ionenmengen von noch etwa 15 % liefern, und daß wohl auch Spuren von Radioelementen kleinerer Reichweite als Radium vorhanden sind.

Es wird nun eine vergleichende Zusammenstellung der erhaltenen k-Werte (für Luft) von Uran I, Uran II und Radium mit den Ionenmengenangaben anderer Autoren gegeben. Dabei ist es zweckmäßig, die fehlenden k-Werte unter Benutzung der Relation

$$k = k_0 \cdot R^{2/3}\,^{**}$$

und die zugehörigen Werte für die Zahl der sekundlich von Radium emittierten α-Teilchen (Z), falls sie nicht beobachtet sind, nach Gleichung (1):

$$Z = \frac{2\,i}{m\,e\,k_{\mathrm{Ra\,C}}}$$

unter Zugrundelegung des besten neueren Wertes von $i/m = 1{,}952 \cdot 10^6$ elst. Einh.*** ($e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh.) zu berechnen.

* W. H. Bragg, Phil. Mag. **13**, 333, 1907; T. H. Laby, Proc. Roy. Soc. (A) **79**, 206, 1907; R. D. Kleeman, ebenda S. 220; E. Parr Metcalfe, Phil. Mag. **18**, 878, 1909; T. S. Taylor, ebenda **21**, 571, 1911; V. F. Hess und M. Hornyak, Wien. Ber. **129**, 661, 1920; G. E. Gibson u. H. Eyring, Phys. Rev. **30**, 553, 1927.

** R nach den Angaben von St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität; Anhang, Tabelle 4, 1927.

*** Vgl. H. Fonovits-Smereker, Wien. Ber. **131**, 361, 1922; H. Geiger, ZS. f. Phys. **8**, 45, 1922.

Tabelle 13. Ionenmengenmessungen an α-Strahlern und Bestimmungen der Fundamentalkonstanten Z.

Autor	Jahr	Methode	k_{UI}	k_{UII}	k_{Ra}	k_{RaC}	k_{Po}	Z
			$.10^6$	$.10^6$	$.10^6$	$.10^6$	$.10^6$	$.10^{10}$
E. Rutherford[1]	1905/06	Z-Bestimmung. Ionisationsstrommessung.	1,39	1,52	1,72 *	2,62	1,79	3,12 *
H. Geiger[2]	1909 (1910)	Aufnahme der Ionisationskurve in Wasserstoff.	1,25	1,37	1,53 † (1,47)	2,37 *	1,62 †	3,4 *
T. S. Taylor[3]	1912	Ionisationsstrommessung eines α-Strahlbüschels.	1,26	1,39	1,49	2,41	1,64 *	3,39
R. Girard[4]	1913	Gesamtionisationsstrommessung.	0,90	0,99	1,05	1,70	1,16 *	4,80
E. Rutherford[5]	1914	Neue Z-Bestimmung bei Reduktion auf Standard (Versuche von 1905/06).	1,21	1,32	1,42	2,29	1,56	3,57 *
			1,24	1,36	1,45	2,35	1,60	3,48 *
G. H. Henderson[6] . . .	1921	Aufnahme der Ionisationskurve in Luft.	1,25	1,37	1,47	2,37 *	1,62	3,46
H. Fonovits-Smereker[7] (V. F. Hess, R. W. Lawson)	1922	Bestimmung des Sättigungsstromwertes.	1,16 †	1,27 †	1,36 †	2,20 *	1,50 †	3,72 *
H. Geiger[8]	1922	Berechnung aus Reichweitemessungen.	1,33 †	1,43 †	1,52 †	2,37 †	1,67 †	3,46
H. Ziegert	1927	Direkte Messung der Ionenpaare einzelner α-Teilchen mittels des G. Hoffmannschen Duantenelektrometers.	1,18	1,29 *	1,38	2,23	1,52	3,68
			1,16 *	1,27	1,36 *	2,20	1,50	3,72

[1] E. Rutherford, Phil. Mag. **10**, 199 und 206—207, 1905; ebenda **12**, 367, 1906. — [2] H. Geiger, Proc. Roy. Soc. (A) **82**, 492 und 494, 1909; ebenda **83**, 545, 1910. — [3] T. S. Taylor, Phil. Mag. **23**, 675, 1912. — [4] R. Girard, Le Radium **10**, 195, 1913. — [5] E. Rutherford, Phil. Mag. **28**, 327, 1914 ($Z = 3{,}48 . 10^{10}$ basiert auf Messungen mit dem alten englischen Standard; $Z = 3{,}57 . 10^{10}$ lehnt sich an den internationalen Standard an). — [6] G. H. Henderson, Phil. Mag. **42**, 545, 1921. — [7] Wiener Messungen: H. Fonovits-Smereker, Wien. Ber. **131**, 363, 1922; V. F. Hess und R. W. Lawson, ZS. f. Phys. **24**, 402, 1924. — [8] H. Geiger, ZS. f. Phys. **8**, 54, 1922. (Diese k-Werte sind übernommen ins Handb. d. Phys. XXIV, 156, 1927.)

Diese Daten sind in Tabelle 13 ohne Zeichen eingetragen; die mit einem (*) versehenen Zahlen sind beobachtete Werte; ein (†) bedeutet von den Autoren angegebene, berechnete Werte.

Tabelle 13 zeigt die in § 1 erwähnte Unsicherheit der Ergebnisse.

Prinzipiell haben die k-Angaben nach den Messungen dieser Arbeit den Vorzug größter Zuverlässigkeit. Auffallend ist die gute Übereinstimmung mit den Wiener Resultaten und wertvoll, daß sich aus den Ionenzahlen von Uran I und Uran II wie von Radium fast genau der von den Wienern ausetwa 80000 α-Zählungen erhaltene Wert ergibt:

$$\underline{Z = 3{,}71 \,.\, 10^{10}.}$$

Es mag erwähnt werden, daß sich mit den gemessenen Ionenzahlen $k_{\mathrm{UI}} = 1{,}16 \cdot 10^5$, $k_{\mathrm{UII}} = 1{,}29 \,.\, 10^5$ die Zahl der sekundlich von 1 g Uran (Uran I und Uran II) ausgesandten α-Partikel aus der Beziehung

$$i = Z \,.\, k \,.\, e$$

($m = 1$; Ausnutzung der Gesamtstrahlung!) mit $i = 2 \,.\, 1{,}37$ elst. Einh.* zu

$$2{,}35 \,.\, 10^4$$

α-Teilchen berechnet, ein Wert, der mit dem von E. Rutherford und H. Geiger** direkt gemessenen ($2{,}37 \,.\, 10^4$) nahezu identisch ist!

Für die Konstante k_0 ergibt sich $6{,}3 \,.\, 10^4$. Mit $Z = 3{,}71 \,.\, 10^{10}$ berechnet sich die gesamte Wärmewirkung von 1 g Radium zu 138,1 cal pro Stunde***; gegenüber den experimentell gefundenen Werten im Maximalfall eine Abweichung von — 1,4%, während sich mit $Z = 3{,}4 \,.\, 10^{10}$ (Geiger-Werner) ein Fehlbetrag von etwa 9% ergibt.

Die jährliche Heliumentwicklung aus den α-Partikeln von 1 g Radium (ohne Folgeprodukte) wird mit $Z = 3{,}71 \,.\, 10^{10}$

$$1{,}17 \,.\, 10^{18}$$

Heliumatome (für $Z = 3{,}4 \,.\, 10^{10}$ sind es $1{,}07 \,.\, 10^{18}$).

§ 19. Die Tiefenstrahlungskurven bei Uran, Blei und Kupfer. Mit der genauen Messung der von einem einzelnen α-Teilchen erzeugten Ionenpaare existierte eine Grundlage für Untersuchungen über

* Meyer-Schweidler, Radioaktivität, S. 272, 1927.

** H. Geiger und E. Rutherford, Phil. Mag. **20**, 696, 1910.

*** Z geht bei der Berechnung der Wärmewirkung des Radiums in den Ausdruck für die kinetische Energie: $U = \frac{1}{2} \cdot Z \cdot m \cdot \Sigma v^2$ (α-Strahlbremsung!) und für die Rückstoßwirkung (Restatome!) ein; vgl. Meyer-Schweidler, Radioaktivität, S. 222, 1927.

das bislang wenig erforschte Problem der Aktivität, speziell α-Aktivität der außerhalb der bekannten aktiven Familien stehenden Elemente. Hierfür war weiter eine Verifikation der unter Annahme des Vorhandenseins bekannter Radioelemente berechneten Verteilungskurven wünschenswert.

Für Uran, Blei (Polonium), Kupfer besteht eine solche.

Die Urankurve (Fig. 12) gibt im wesentlichen den zu erwartenden, innerhalb der wahrscheinlichen Schwankungen glatten Verlauf, besonders den Abfall bei Uran. Daß er nicht steiler ist, läßt auf das Vorhandensein von Radium und seinen Folgeprodukten schließen, von denen Spuren in die Gelatine gekommen sind. Das etwas starke Auftreten kleiner Ionenmengen und von die Schwankungsgröße überragenden Uranspitzen an einer der vollen Reichweite entsprechenden Stelle (durch $\times$ markiert; bei der Mittelbildung eliminiert) muß wohl auf die nicht ganz gleichmäßige künstliche Verteilung zurückgeführt werden.

Bei Blei kommt die natürliche Verteilung des gleichmäßig beigemengten Poloniums in der Verteilungskurve klar zum Vorschein durch den charakteristischen Abfall bei der Ionenzahl, die Polonium eigen ist. Die durch Zusammenfassung von fünf 0,2-mm-Klassen vollzogene Gruppenbildung liefert einen den theoretischen Verteilungen ähnlich ruhigen Kurvenlauf. Der Radiumgehalt beträgt $5 \cdot 10^{-12}$ g pro Gramm Pb. (Siehe weiter unten.)

Auf die Art und Größenordnung der Beimengungen bekannter Radioelemente läßt sich auch bei den innerhalb der wahrscheinlichen Schwankungen nach der Theorie normalen Kupferstoßgrößenverteilungen schließen.

Die sowohl bei Kupfer I wie Kupfer II sehr geringe stündliche Stoßzahl (8,4 bzw. 12,1 pro Kugeloberfläche) ist zunächst äußerst bemerkenswert. Die Vermutung einer Kupferaktivität aus Untersuchungen an Messing* hat sich nicht bestätigt. Die Aktivität bei Messing ist auf das darin befindliche Zink zurückzuführen (§ 20).

Die Häufigkeitsverteilung der Stöße zeigt bei Kupfer I ein minimales Vorhandensein von Ra C. Ra Em, Ra A und Ra C sind miteinander annähernd im Gleichgewicht; auf das Vorhandensein von Ra und Po muß außerdem noch geschlossen werden. Eine ganz analoge Verteilung innerhalb der verschiedenen Ionenklassen bietet Kupfer II.

Aus der Tatsache, daß Ra C bei einer Zusammenfassung nach Klassen von 1 mm (6740 Ionen) 32 Klassen der Kupfer I-Verteilung mit einer Durchschnittszahl von 5 pro Klasse in 131 Stunden durchläuft, folgt für die

* G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **62**, 744—745, 1920; ebenda **82**, 430, 1927. V. F. Hess und R. W. Lawson, Wien. Ber. **125** [2a], 303, 1916.

Stoßzahl T von Ra C pro Quadratzentimeter und Sekunde: $T = 0{,}17 \cdot 10^{-6}$. Nach einer Formel von Schweidler* läßt sich hieraus die Zahl der von der Volumeinheit pro Sekunde ausgesandten α-Partikel und damit der Radiumgehalt berechnen. Man findet ihn für Kupfer I im Maximalfalle zu $1{,}2 \cdot 10^{-14}$ g Ra pro Gramm Cu; für Kupfer II zu $2 \cdot 10^{-14}$ g Ra pro Gramm Cu.

Hiermit steht die Beobachtung der γ-Aktivität verschiedener Metalle**, die zu einer oberen Grenze für den Ra-Gehalt von 10^{-14} g Ra pro Gramm Metall der Größenordnung nach führte, in Übereinstimmung.

§ 20. Die Anomalien bei Zink. Während bei Kupfer ein Grund zur Annahme einer spezifischen Eigenaktivität oder neuen Aktivität nicht vorliegt, bieten die Zinkverteilungskurven ein anderes Bild.

Zink I bis III zeigte bereits bei wenigen Registrierungen (s. Fig. 7 und Tabelle 9) das Vorherrschen vieler kurzer Stöße entspechend geringen Ionisierungszahlen, die über die wahrscheinlichen Schwankungen wesentlich hinausgehende Abweichungen von der normalen theoretischen Verteilung darstellen. Aus dem Durchlaufen von etwa 10 Ionenklassen mit durchschnittlich 0,2 Stößen pro Stunde muß man schließen, daß 1 g Zink I wie Zink II mindestens 0,6 Stöße mit kleinen Ionenzahlen pro Stunde emittiert, die nicht durch Abbremsung bekannter Stoßlängen entstanden sind.

Bei dem bleihaltigen Zink I tritt ein starker Gehalt an Polonium auf. Ra, Ra Em, Ra A, Ra C sind bei Zink I und II in Gleichgewichtsmengen vorhanden; dazu kommt ein Urangehalt. Zink III zeigt starke Stoßzahlen, für die wohl Polonium verantwortlich zu machen ist. Der maximale Radiumgehalt berechnet sich bei Zink I zu $2{,}5 \cdot 10^{-14}$ g Ra/g Metall, bei Zink II zu $1{,}0 \cdot 10^{-14}$ g Ra/g Metall, bei Zink III zu $1{,}0 \cdot 10^{-14}$ g Ra/g Metall***.

* E. v. Schweidler, Phys. ZS. **14**, 505, 1913.

** G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **82**, 426—427, 1927; Schriften der Königsberger Gelehrten Gesellschaft, Naturw. Klasse, 4. Jahr, Heft 1, S. 23, 1927.

*** Der Ra-Gehalt hat sich also bei Cu und Zn nach der α- und γ-Strahlmethode als äußerst gering und zwar von gleicher Größenordnung erwiesen. Es zeigen nun jedoch die Registrierblätter von Cu gegenüber Zn einen merklichen Unterschied in der Größe der gleichförmigen Elektrometerbewegung. Man könnte hieraus bei Cu auf eine β-Strahlung (etwa 1 Ion pro ccm und sec) schließen; Versuche von Hess und Lawson (Wien. Ber. **125** [2a], 305, 1916] deuten gleichfalls auf eine derartige Erscheinung hin. — Bei Zink ist ein analoger Effekt nicht nachweisbar. Weitere unter diesem Gesichtspunkt durchzuführende Messungen — in vorliegender Arbeit handelt es sich zunächst vor allem um die Untersuchung der α-Komponente — dürften recht aussichtsreich sein.

Daß die zwischen den Ionenzahlen 35000 und 100000 liegenden Stöße von Zink selbst nicht herrühren, ergibt die reguläre Tiefenstrahlungskurve von Zink IV*. Hier sind Po, Ra A und Ra C im Wandmaterial beigemengt. Das Vorhandensein von Mitgliedern der Thoriumfamilie ist, nach dem rechtsseitigen Abfall jenseits von Ra A zu schließen, nicht unwahrscheinlich.

Die Kurven von den Zinkrückständen und -niederschlägen bringen weitere Aufklärung. Da hier Oberflächenstrahlung vorliegt, müssen vorhandene aktive Stoffe sich als über die wahrscheinlichen Schwankungen weit hinausgehende Spitzen erweisen.

Zinkrückstand I zeigt solche bei 0,418; 0,687; 1,01; 1,16; 1,27; $1{,}51 \,.\, 10^5$ Ionen. Die letzten drei Ionenzahlen entsprechen Uran I, Uran II (beide im Gleichgewicht!) und Polonium. Die ersten drei deuten auf eine neuartige Erscheinung hin. Und zwar entfallen auf 1 g gelösten Zinks 0,3 Stöße pro Stunde. Nach dem Vorhingesagten müßte dann noch Substanz mit mindestens 0,3 Stößen pro Stunde in Lösung bleiben.

Zinkniederschlag I beweist, daß tatsächlich bei dem Bleisulfat, das aus der gleichartigen HNO_3-Lösung gefällt wurde, die neuartige Erscheinung auch auftritt. Hier zeigen sich die weit außerhalb aller Schwankungen stehenden Maxima — die mittleren Fehler Δ sind hier eingezeichnet — bei den Ionenzahlen $0{,}69 \,.\, 10^5$ und $1{,}01 \,.\, 10^5$; und zwar treten 0,25 Stöße pro g Zink und Stunde auf. Ob die restbleibenden 0,05 Stöße auf die nicht erscheinende Ionenzahl $0{,}42 \,.\, 10^5$ entfallen? Vorhanden ist auch Ra mit seinen Folgeprodukten.

Die Existenz kleiner Ionenmengen neuartiger Strahler bestätigt sich noch an zwei weiteren Registrierreihen.

Zinkrückstand II zeigt Uran (Uran I mit $1{,}16 \,.\, 10^5$, Uran II mit $1{,}29 \,.\, 10^5$ Ionen) und Polonium ($k = 1{,}51 \,.\, 10^5$); daneben wieder die Ionenzahlen 0,41; 0,69; $1{,}01 \,.\, 10^5$. (Mit Meßmaschine ausgewertet; die Zirkelausmessungen ergaben 0,42; 0,69; $1{,}01 \,.\, 10^5$ Ionen.) Auf 1 g Zink entfallen wieder 0,3 Stöße pro Stunde. Die Verteilung deutet außer der Kupferstrahlung auch auf das Vorhandensein abgebremster langer Stöße hin.

Zinkniederschlag II gibt eine Verteilungskurve, bei der Uran und Polonium auftreten; sodann die Ionenmengen 42000, 69000, 101000. Mit H_2S scheint eine stärkere Mitreißwirkung für diese drei Ionenzahlen

* Daß eine spezifische Zinkaktivität nicht vorliegt, zeigen auch die dem Zink ähnelnden Verteilungen von Aluminium und Gold. (Radiumgehalt von Al $4 \,.\, 10^{-14}$ g Ra/g Al, von Au 10^{-12} g Ra/g Au!)

zu bestehen. Auf 1 g Zink kommen diesmal 0,7 Stöße. Radium und seine Folgeprodukte, die einen großen Teil abgebremster Stöße liefern, ist — schwächer — vertreten.

§ 21. Die Deutung der neuen Aktivitäten. Daß Substanzen in der Beimengung zum Zink vorhanden sind, die Strahlung mit den Ionenzahlen 42000, 69000, 101000 emittieren, steht nach § 20 außer Zweifel. Sie lösen sich in HNO_3 teilweise und können durch H_2S wie H_2SO_4 daraus gefällt werden; bei Auflösen von Zink in H_2SO_4 bleiben sie im Rückstand.

Schwierig ist aber ihre Einordnung unter die bisher bekannten radioaktiven Stoffe.

Wenn für sie die Geigersche Beziehung

$$k = 6{,}25 \,.\, 10^4 \,.\, R^{2/3}$$

gilt, würden daraus in Luft von 0° und 760 mm die Reichweiten 0,55; 1,15 und 2,05 cm folgen. Solch kurze Reichweiten sind schon, wenn auch nicht beweiskräftig, beobachtet worden.

A. Foch* fand bei Reichweitemessungen an Uran „un nouveau groupe de particules" mit einer Reichweite von 1,7 cm in Luft; F. Friedmann** gab sie zu 1,6 cm an.

J. Joly*** machte an pleochroitischen Glimmerhöfen, kugelförmigen Gebilden in Mineralien mit α-strahlendem Kern, die Beobachtung, daß Ringe mit nur 5,2 μ Radius (für Uran etwa 14 μ!), die einer Reichweite in Luft von „wenig mehr als 1 cm" entsprechen, auftraten. Aus jüngster Zeit (1926) ist die Feststellung der Japaner S. Iimori und J. Yoshimura**** von besonderem Interesse, die in Biotiten Ringe mit 10,0 und 5,9 μ Radius entsprechend $R = 2{,}1$ und 1,2 cm (Luft) gefunden haben.

Eine Anwendung der Geiger-Nuttallschen Relation zwischen Reichweite und Lebensdauer

$$\log \lambda = A + B \log R \tag{15}$$

ist bei der neuen Erscheinung nicht möglich. Substanzen mit α-Strahlen von nur 1 cm Reichweite müßten nach dieser Beziehung praktisch inaktiv sein, da sonst zur Aufrechterhaltung von α-Emissionen bei den hohen, zu errechnenden Lebensdauern (10^{23}, 10^{38}, 10^{58} sec!) nicht mehr diskutable Substanzmengen vorhanden sein müßten.

* A. Foch, Le Radium 8, 103, 1911.
** F. Friedmann, Wien. Ber. 120, 1361, 1911.
*** J. Joly, Naturwissenschaften 12, 698, 1924.
**** S. Iimori und J. Yoshimura, Scient. Papers Inst. phys. chem. res., Tokyo 5, 11, 1926.

Über die Herkunft der neuen Strahlung sind genaue, positive Angaben noch nicht möglich. Die Frage, ob ein dem Zink beigemengtes seltenes Element, etwa Gallium oder eines von den seltenen Erden, verantwortlich zu machen ist, wäre diskutabel. Dagegen ist die Annahme, daß es etwa Strahlung des bislang als inaktiv gefundenen (im Zink I enthaltenen) Endproduktes der Uran-Radium-Zerfallsreihe (Ra G = Pb) sei, nicht möglich.

Die Tiefenverteilungskurve von Blei zeigt keine Aktivität kleiner Ionenmengen. Das durch genaue chemische Analyse auf 0,1 $^0/_{00}$ als bleifrei festgestellte Zink II zeigt nicht kleinere, sondern sogar mehr Aktivität dieser Art als das bleihaltige Zink I. Diese könnte dann also höchstens von $0{,}44 \cdot 10^{-4}$ ccm Pb herrühren. Nun sendet 1 ccm altes Blei 149 Stöße pro Stunde aus; $0{,}44 \cdot 10^{-4}$ ccm also 0,006 stündlich. De facto werden aber etwa 1600 mal mehr kurze Stöße von Zink II emittiert.

Es eröffnet sich hier demnach ein neues Gebiet, das zu weiterer Forschung auffordert. —

Zu danken habe ich zunächst Herrn Prof. G. Hoffmann, von dem die Anregung zu dieser Arbeit ausging. Seine liebenswürdige Beratung und tatkräftige Unterstützung trugen viel zum rüstigen Fortgang der Arbeit bei. Sodann Herrn Prof. W. Kaufmann für das stete, lebhafte Interesse und die warme Förderung meiner Arbeit.

Gerne hebe ich auch mit Dank die sachliche Hilfe des hiesigen chemischen Instituts, speziell des Herrn Dr. Berg, hervor.

In entgegenkommendster Weise übernahm die Lieferung und das Walzen von Metallen die Mansfeld A.-G. (Hettstedt, Südharz). Es sei ihr dafür, vor allem Herrn Dr. Wagenmann, bester Dank gesagt.

Für die Gewährung von Mitteln sei der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft auch an dieser Stelle ganz besonders gedankt.

Königsberg i. Pr., Phys. Institut d. Universität, Nov. 1927.

Einige Überlegungen zur physikalischen Bedeutung der Glühelektronen-Emission.

Von **A. v. Hippel** in Jena,
zurzeit International Education-Board Fellow, Berkeley (California).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. November 1927.)

Der Verfasser versucht die Auffassung zu vertreten, daß es sich bei der Glühelektronen-Emission um eine Temperaturionisation durch Atomstoß handelt.

Nach den zurzeit herrschenden Theorien über das „Verdampfen von Elektronen" fällt dem Glühkörper selbst bei dem Emissionsprozeß nur die passive Rolle eines mehr oder weniger festen elektrostatischen Gefängnisses zu. Der Gleichgewichtszustand zwischen der in ihm eingeschlossenen und einer gasförmigen Elektronenphase wird mittels thermodynamisch-statistischer oder kinetischer Behandlungsmethoden untersucht und man gelangt — je nachdem man die Elektronen des Körpers frei an der Wärmebewegung teilhaben läßt oder als gebunden betrachtet — zu der Richardsonschen*, der Dushmanschen** oder einer ähnlich gebauten Emissionsgleichung***. Die für das Emissionsgesetz charakteristische Exponentialfunktion wird dabei entweder aus der Annahme Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Metall oder durch Integration der Dampfdruckgleichung erhalten. Die im Exponenten auftretende Austrittsarbeit des Elektrons mißt den Arbeitsaufwand zur Überwindung des Potentialsprunges vom Körperinnern zum Dampfraum zuzüglich der thermodynamischen Arbeitsleistung, welche die Änderung der freien Energie des Metallinnern bei der Elektronenentziehung kompensiert.

Das Bild vom Verdampfen der Elektronen ist nach unseren heutigen Kenntnissen über die Struktur eines festen Körpers sicher unzureichend. Trotzdem bestehen die aus Kreisprozessen gewonnenen thermodynamischen Folgerungen zu Recht — wie ja auch die vielfachen experimentellen Bestätigungen, z. B. die Prüfung der Dushmanschen universellen Konstanten, beweisen —, solange der Aufbau der Elektronenphase im Innern des Glühkörpers durch eine Temperaturänderung nicht beeinflußt wird.

---

* O. W. Richardson, The emission of electricity from hot Bodies.

** S. Dushman, Phys. Rev. **21**, 623, 1923.

*** N. v. Raschewski, ZS. f. Phys. **32**, 746, 1925; W. Schottky, ebenda **34**, 645, 1925.



Unter Aufbau wäre hier die elektrostatische Bindung an das Metallinnere zu verstehen; daß diese sich mit der Temperatur ändern kann, ist von der thermodynamischen Theorie bisher anscheinend gar nicht ins Auge gefaßt worden und ließe sich ihr auch nur einfügen unter Aufgabe des Postulats einer konstanten spezifischen Wärme der Elektronen. Anderenfalls würden an einem Umwandlungspunkt die Dampfdrucke über den beiden Glühkörperphasen nicht gleich groß sein können.

Die aus der Verdampfungstheorie sich ableitenden Emissionsgleichungen können also nur in einem Gebiet gelten, in welchem die Struktur der Elektronenphase im Glühkörper temperaturunabhängig ist, und dieses Gebiet muß beschränkt sein schon aus folgendem Grunde: Zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ist ein kontinuierlicher Übergang möglich; Gültigkeit der Emissionsgleichungen bis zum kritischen Punkte würde eine sehr große Elektronendichte in der Gasphase voraussagen, während nach unseren Kenntnissen über die Temperaturionisation in Gasen diese außerordentlich gering sein wird. Diesen Schwierigkeiten zu entgehen, versucht der Verfasser, hier an Hand unserer derzeitigen atomphysikalischen Vorstellungen ein neues Bild vom Mechanismus der Glühelektronen-Emission zu gewinnen.

Wir gehen vom Gaszustand aus, da sich hier die Bedingungen am leichtesten übersehen lassen: Erhitzen wir ein Gas bzw. einen Metalldampf zu immer höheren Temperaturen, so kann entsprechend der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der Gasatome in steigendem Maße Temperaturionisation durch den Zusammenstoß neutraler Atome stattfinden. Verbraucht wird bei einem solchen Stoßakt die Ionisierungsarbeit J, im Sinne der Glühelektronen-Emission gesprochen ist also J die Austrittsarbeit des Elektrons aus einem „gasförmigen Glühkörper“. (Der Ausdruck wird hier und im folgenden benutzt, um das Verbindende der Erscheinungen hervorzuheben, obwohl natürlich vom „Glühen“ des Gases keine Rede ist.) Wieviel Elektronen gleichzeitig im Gasraum als Elektronengas frei existieren, hängt von der Dichte der Glühphase ab, welche die Absorption, d. h. Rekombination bedingt. Wird die Dichte der Glühphase durch ihren Gesamtdampfdruck p ausgedrückt, so gilt für den Dissoziationsgrad x nach den bekannten Überlegungen von Eggert* und Saha**:

$$\frac{x^2}{1-x^2} \cdot p = (2\pi m)^{3/2} \cdot \frac{(k.T)^{5/2}}{h^3} \cdot e^{-\frac{J\varepsilon}{k.T}} = A. \qquad (1)$$

* J. Eggert, Phys. ZS. **20**, 570, 1919.
** M. Nad Saha, ZS. f. Phys. **6**, 40, 1921.

(Es bedeuten: m die Elektronenmasse, h das Plancksche Wirkungsquantum und J die Ionisierungsspannung der Atomart.)

Läßt man im Gedankenexperiment das Gas mit scharfer Trennungsfläche an Vakuum grenzen unter Aufrechterhaltung des Gleichgewichtszustandes, so treffen sekundlich $N = \frac{p}{\sqrt{2\pi m_a k.T}}$ Atome die Oberflächeneinheit, der Bruchteil $x.N$ von ihnen ist ionisiert, also liefert der Gaskörper eine Sättigungsstromdichte der Glühelektronen-Emission:

$$i_s = N.x.\varepsilon = \frac{p}{\sqrt{2\pi m_a k.T}} \cdot \varepsilon \sqrt{\frac{A}{p+A}}. \tag{2}$$

m_a Atommasse, ε Ladung des Elektrons. Unter Laboratoriumsverhältnissen ist p immer $\gg A$, daher vereinfacht sich (2) zu

$$i_s = p^{1/2} \cdot \varepsilon \cdot \left(\frac{2\pi m^3 k^3}{m_a^2 \cdot h^6}\right)^{1/4} \cdot T^{3/4} \cdot e^{-\frac{J\varepsilon}{2k.T}} \tag{2a}$$

oder, wenn wir das Gas als ideales betrachten können und den Druck auf konstantes Molvolumen beziehen, folgt endlich:

$$i_s = B.T^{5/4}.e^{-\frac{J\varepsilon}{2k.T}}. \tag{2b}$$

Die Emissionsgleichung (2 b), in der B nur noch vom Atomgewicht des Gases abhängt, ist vollkommen entsprechend gebaut wie die bekannten Emissionsgleichungen fester Glühkörper.

Was geschieht nun, wenn die Gasphase durch Drucksteigerung bzw. Temperatursenkung verflüssigt wird? Das prinzipielle Bild der Ionisierung durch Atomstoß bleibt, nur stehen die beiden Stoßpartner jetzt unter dem Einfluß der van der Waalsschen Kräfte der Nachbaratome, ferner tritt an der Grenzebene zwischen Glühkörper und Vakuum eine elektrisch ungesättigte Oberflächenschicht auf. Das bedeutet für den Ablauf des Ionisierungsprozesses offenbar folgendes: Während bisher eine völlige Abtrennung des Elektrons gegen die Attraktionskräfte seines als positives Ion zurückbleibenden Vateratoms erforderlich war, setzt jetzt gleichzeitig mit der Entfernung des Elektrons eine Polarisation der Nachbaratome ein, durch die ein Teil des Ionenfeldes gegen das Elektron abgeschirmt wird (siehe Fig. 1). Es entsteht also, genau wie beim Einbringen von gasförmigen Ionen in Wasser eine Hydratationsenergie frei wird, hier eine Polarisationsenergie P, um die sich die Austrittsarbeit φ des Elektrons vermindert:

$$\varphi = J - P. \tag{3}$$

Unter Heranziehen der Kreisprozeßgleichung $S + J = M + \varphi$, in der S die Sublimationswärme, M die Austrittsarbeit des positiven Ions bedeutet, läßt sich der Vorgang auch ausdrücken durch die Gleichung

$$P = M - S. \tag{4}$$

Diese Polarisation P wird wieder aufgehoben durch das Leitungselektron, das zur Kompensierung der Ladung unter Gewinnung des Kontaktpotentials φ, nicht der Ionisierungsspannung J, in die Glühphase eintritt.

Die Diskussion der Größe und Temperaturabhängigkeit der Elektronenaustrittsarbeit φ wäre damit zurückgeschoben auf die Diskussion des Polarisationsfaktors P. Über seine Temperaturabhängigkeit läßt sich qualitativ sofort folgendes sagen: Mit abnehmender Temperatur und zunehmender Dichte muß in der flüssigen Phase die Polarisation steigen, da die absinkende Temperaturbewegung die Orientierung der Dipole erleichtert und die Nachbarmoleküle, näher dem sich bildenden Ion gelegen, seiner Feldwirkung stärker unterliegen. Beim Übergang in die kristalline Phase jedoch ($T = T_s$) ist ein sprunghaftes Zurückgehen der Polarisation und anschließend nahezu Temperaturkonstanz zu erwarten, da die Atome, in Gitterpunkten fixiert, einer konstanten vektoriellen Dauerdeformation unterliegen, die durch das Ionenfeld nur noch modifiziert, aber nicht völlig umorientiert werden kann. So würde die Austrittsarbeit als Funktion der Temperatur folgenden qualitativen Verlauf zeigen (Fig. 2), eine Kurve, deren prinzipieller Charakter für Au, Ag und Cu in der Nachbarschaft des Schmelzpunktes durch die schwierigen Untersuchungen von A. Goetz* bestätigt scheint.

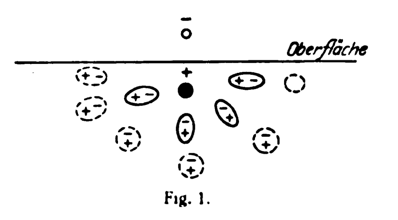


Fig. 1.

Für die Materialabhängigkeit des Polarisationsfaktors P wäre in eigentlichem Sinne charakteristisch die Polarisierbarkeit bzw. schon bestehende Dipolstruktur der Atomart, hinzu tritt die räumliche Anordnung der Atome, die sich ihrerseits wieder aus Temperatur und Polarisierbarkeit ableitet. Die Polarisierbarkeit α zu beurteilen, liegt für Metallatome anscheinend keinerlei Material vor, jedoch sind für edelgasähnliche Ionen aus Refraktionsdaten und Serienbeziehungen α-Werte abgeleitet worden, deren Gang innerhalb einer Vertikalspalte des periodischen Systems wohl mit dem für die neutralen Atome übereinstimmen dürfte. Wie die folgende Tabelle 1 zeigt, geht bei allen Elementen, von denen

* A. Goetz, ZS. f. Phys. 43, 531, 1927.

die Daten bekannt sind, durchweg — wie wir es erwarten müssen — eine Abnahme der Austrittsarbeit mit einer Zunahme der Polarisierbarkeit Hand in Hand.

Tabelle 1.

Metall	φ_{Volt} *	$\alpha \cdot 10^{24}$ ** (Ion)	b ***
Li	2,35	0,075	—
Na	1,82	0,21	—
K	1,55	0,85	—
Rb	1,45	1,81	—
Cs	1,36	2,79	—
Be	3,45	0,028	2,8
Mg	3,01	0,12	3,0
Ca	2,4	0,57	3,35
Sr	2,15	1,42	3,61
Ba	1,80	2,08	3,90
B	4,15	0,0145	3,58
Al	3,95	0,065	3,89
Sc	3,6	0,38	4,15
J	3,1	1,04	4,39
Si	4,8	0,043	3,32
Ti	4,0	0,27	3,38
Zr	3,6	0,80	3,60

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Michel*** ist gezeigt worden, daß für die Metalle der zweiten bis vierten Gruppe des periodischen Systems das Produkt: Austrittsarbeit mal Quadrat des mittleren Abstandes b zweier Atome, berechnet aus der Summe der Atomvolumina, näherungsweise konstant ist. Es wird daraus der Schluß gezogen, daß die Atome der Oberfläche dissoziiert seien und gegen diese positive Flächenladung die Austrittsarbeit zu leisten sei. Diese Annahme von Michel scheint durch keine sonstigen Tatsachen gestützt, im Gegenteil stellt man sich normalerweise dank der festeren Bindung der Elektronen im massiven Metallverband vor, daß an der Oberfläche eine Doppelschicht mit ihrer negativen Belegung nach außen existieren dürfte. Die letzte Spalte von Tabelle 1

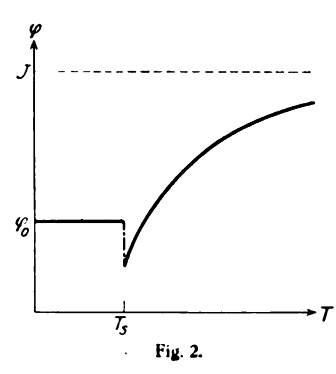


Fig. 2.

* Handb. d. Phys. XIV, S. 69 und 73, 1927; der Wert für Li ist aus ZS. f. Phys. 31, 507, 1925 (A. Güntherschulze) entnommen.

** Handb. d. Phys. XXIV, S. 449, 1926.

*** G. Michel, ZS. f. Phys. 44, 403, 1927.

enthält die Michelschen Abstandsdaten; man erkennt sofort den Parallelismus zwischen ihrem Verlauf und dem der Polarisierbarkeit, daher möchten wir annehmen, daß die von Michel gefundene Beziehung sekundärer Natur und durch die Polarisierbarkeit der Metallatome tiefer begründet ist.

Für die Sättigungsstromdichte würde unsere Anschauung zu folgender Formulierung führen: Die Anzahl sekundlich von der Flächeneinheit emittierter Elektronen ist gleich der Anzahl von Atomen, die — in einer etwa zwei Atomabstände dicken Oberflächenschicht liegend — eine kinetische Energie gleich oder größer als die Austrittsarbeit besitzen, multipliziert mit einem Wahrscheinlichkeitsfaktor $f(\varepsilon)$ für die Emission. Die Definition der Atomanzahl folgt aus der Annahme, daß nur solche Stoßakte einen Beitrag zur Emission liefern, die sich direkt an der Oberfläche abspielen. Der Wahrscheinlichkeitsfaktor $f(\varepsilon)$ gibt an, wieviel Elektronen pro Sekunde und Atom zur Emission gelangen. So folgt:

$$i_s = \varepsilon \frac{L \cdot \varrho}{M} \cdot 2b \sqrt{\frac{m_a}{2\pi k}} \cdot T^{-1/2} \int_{v_k}^{\infty} e^{-\frac{m_a v^2}{2k \cdot T}} \cdot f(\varepsilon)\, dv. \tag{5}$$

Es bedeuten: L die Loschmidtsche Zahl, ϱ die Dichte, b den Gitterabstand bzw. mittleren Atomabstand, M das Molekulargewicht und v_k die kritische Geschwindigkeit, die ein Atom nach der Beziehung

$$1/_2\, m_a v_k^2 = \varphi \cdot \varepsilon\,*$$

zur Emission eines Elektrons durch Atomstoß mindestens benötigen würde. Als für die Emission maßgebend ist bei der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung nur die zur Oberfläche senkrechte Komponente berücksichtigt worden.

Der Wahrscheinlichkeitsfaktor $f(\varepsilon)$ läßt sich näher präzisieren durch die Anzahl der Zusammenstöße, die ein Atom mit der Geschwindigkeit v sekundlich erleidet, und die eigentliche Wahrscheinlichkeit W, daß ein solcher Zusammenstoß zur Emission führt, also:

$$f(\varepsilon) = \frac{v}{b} \cdot W. \tag{6}$$

* Würde es sich um freie Atome handeln, so würde nach Energie- und Impulssatz, falls das eine Atom ruht, die Mindestenergie 2φ sein müssen, falls beide sich gegeneinander bewegen, $1/_2\,\varphi$. Die Annahme: $1/_2\, m_a v_k^2 = \varphi \cdot \varepsilon$ gibt also wohl auch einen vernünftigen Mittelwert, falls der Impulssatz in diesem viel komplizierteren Stoßfall gilt.



Dann läßt sich (5) direkt (unter der Annahme: $W = \text{const}$) integrieren mit dem Resultat:

$$i_s = \varepsilon \frac{L \cdot \varrho}{M} \cdot 2\,W \sqrt{\frac{k}{2\,\pi\,m_a}} \cdot T^{1/2} \cdot e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{k \cdot T}}. \tag{7}$$

Hält man diesen Ausdruck gegen die alte Richardsonsche Gleichung:

$$i_s = \varepsilon \cdot N_i \sqrt{\frac{k}{2\,\pi\,m}} \cdot T^{1/2} \cdot e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{k \cdot T}},$$

so erkennt man sofort die formale Analogie, aber auch den prinzipiellen Unterschied: Die Exponentialfunktion ist vollkommen dieselbe, bei uns aber aus der bekannten Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der Atome, und nicht aus einer hypothetischen Verteilung eines Elektronengases gewonnen. An Stelle der Elektronenmasse m tritt deswegen die Atommasse m_a, und anstatt der Anzahl Leitungselektronen pro Kubikzentimeter N_i erscheint die Atomzahl pro Kubikzentimeter $\frac{L \cdot \varrho}{M}$. Dieser zweite Punkt ist entscheidend wichtig, denn der prinzipielle Einwand gegen die kinetische Theorie war bisher, daß sie zu viel zu hohen Dichten für die freien Elektronen bei den Erdalkalioxyden führte. Hier zeigt sich nach unserer Anschauung, daß die Richardsonsche Basiskonstante mit den Leitungselektronen überhaupt nichts direkt zu tun hat, daß die Existenz von Leitungselektronen nur insoweit wesentlich ist, als sie eine positive Aufladung des Glühkörpers verhindert.

Tabelle 2 gibt für einige Metalle und Oxyde die bei Anwendung der Richardsonschen Formel experimentell ermittelten Elektronendichten N_i an; in der nächsten Spalte sind dagegengestellt die Atomzahlen pro Kubikzentimeter $\frac{L \cdot \varrho}{M}$, in der vierten Spalte ist durch Vergleich beider Formeln die Stoßwahrscheinlichkeit W berechnet.

Tabelle 2.

Material	N_i *	$\frac{L \cdot \varrho}{M}$	W	W'
Ta	$5{,}6 \cdot 10^{20}$	$5{,}7 \cdot 10^{22}$	2,8	$6{,}3 \cdot 10^{-2}$
W	9,1	6,5	4,0	8,7
Pt	6,7	6,8	3,0	5,8
CaO	3,5	3,7	1,5	3,8
BaO	2,4	2,3	2,8	8,8

* Handb. d. Radiologie VI, S. 301, 1925.

Befriedigend ist an Tabelle 2 an sich, daß sich die Erdalkalioxyde jetzt ohne jeden Zwang dem allgemeinen Bilde einordnen, jedoch fallen die Stoßwahrscheinlichkeiten viel zu hoch aus und zwingen zur Revision der Grundlagen von Formel (7). Hier zeigt sich nun sofort, daß wir in einem Punkte noch der alten Elektronenkinetik zu stark nachgegeben haben: Es wurden nur die zur Oberfläche normalen Geschwindigkeitskomponenten berücksichtigt, obwohl bei der Temperaturionisation a priori keine Vorzugsrichtung für die Elektronenemission besteht. Man wird also richtiger über alle Geschwindigkeitsrichtungen integrieren und dann die Zahl der ionisierenden Stöße durch zwei dividieren müssen*, um die Elektronenemission für die nach der Oberfläche weisenden Richtungen zu gewinnen. So tritt an die Stelle von (5) mit Berücksichtigung von (6):

$$i_s = \varepsilon \cdot \frac{L \cdot \varrho}{M} \cdot 4\pi \left(\frac{m_a}{2\pi k}\right)^{3/2} \cdot T^{-3/2} \cdot W' \int_{v_k}^{\infty} e^{-\frac{m_a v^2}{2k \cdot T}} \cdot v^3 \, dv. \qquad (5\,\mathrm{a})$$

Integriert folgt daraus:

$$i_s = \varepsilon \frac{L \cdot \varrho}{M} \cdot \sqrt{\frac{2 m_a}{\pi \cdot k}} \cdot T^{-1/2} \{v_k^2 + 2 v_k + 2\} \cdot e^{-\frac{\varepsilon \varphi}{k \cdot T}} \cdot W''. \qquad (7\,\mathrm{a})$$

Diese Emissionsgleichung unterscheidet sich, abgesehen von dem neuen Exponenten für T, prinzipiell von den bisherigen dadurch, daß die Basiskonstante von der Austrittsarbeit abhängig wird, und zwar jede Änderung derselben in erster Näherung proportional mitmacht.

Die sich aus (7 a) berechnenden Stoßwahrscheinlichkeiten W'' sind in die letzte Spalte von Tabelle 2 eingetragen. Man sieht, daß die Ausbeute bei den gegebenen Materialien in der Nähe von 5 % liegt, eine durchaus wahrscheinliche Größenordnung, wenn man berücksichtigt, daß zur Elektronenemission auch noch solche Stöße beitragen können, bei denen beide Stoßpartner zusammen die Austrittsarbeit aufbringen.

Die hier versuchte Theorie, den Glühelektronen-Emissionsvorgang als Temperaturionisation durch Atomstoß aufzufassen, scheint demnach folgende Vorteile gegenüber der bisherigen Anschauungsweise zu besitzen:

1. Es gelingt, die Emissionsgleichungen ohne jede unkontrollierbare Annahme über das Verhalten von Leitungselektronen zu entwickeln in einer Form, die mit der Erfahrung nicht im Widerspruch steht.

* Dies ist natürlich nur eine Überschlagsannahme; in Verfeinerung der Theorie hatte man die Emissionswinkel bei verschieden tief unter der Oberfläche liegenden Emissionszentren gesondert zu betrachten.



2. Der Gültigkeitsbereich der Gleichungen ist nicht auf die feste Phase beschränkt; die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit und der Basiskonstanten wird gegeben.

3. Die Austrittsarbeit wird mit der Polarisierbarkeit der Atome in Zusammenhang gebracht; läßt sich diese berechnen, so ist auch die Austrittsarbeit zu bestimmen.

Ein Punkt scheint uns allerdings an Hand der Goetzschen Untersuchungen nicht ganz erklärlich: Die Temperaturabhängigkeit der Basiskonstanten wird dort zwar ganz in dem zu erwartenden Sinne parallelgehend zur Austrittsarbeit gefunden, jedoch springt sie um eine Reihe Zehnerpotenzen herunter und wieder herauf, um bei Kupfer den Wert für das feste Metall sogar um Zehnerpotenzen zu überschreiten. Man könnte dem zwar weitgehend durch Annahmen über den Wahrscheinlichkeitsfaktor W nachgeben und eine Vergrößerung der Atomschichtdicke, die in der flüssigen Phase bei dem Emissionsprozeß mitpielt. Jedoch ist auf der anderen Seite die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß bei der starken Verdampfung der Metalle die letzten Meßpunkte dank Stoßionisation zu hoch ausgefallen sind, daher wird man besser weiteres Material abwarten.

University of California, Departement of Physics, 11. Nov. 1927.

Über die Zerstreuung der Raumladung in Quecksilberdampf.

Von **G. Spiwak** in Moskau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. November 1927.)

Es wird der Einfluß von Quecksilberdampf auf den Elektronenstrom in einer Dreielektrodenröhre untersucht. Im Druckintervall von 1,7.10—4 mm bis 2,0.10—3 mm Hg erweist sich der Anodenstrom, wie der Emissionsstrom, wenn gewisse Spannungsgrenzen nicht überschritten werden, als völlig stabil. Die $J_a E_g$- und $J_e E_g$-Kennlinien sind geradlinig und umkehrbar, dabei wächst die Steilheit der $J_a E_g$-Kennlinie proportional der Temperatur, welche den Druck des Quecksilberdampfes bestimmt. — Es wird eine Gleichung für die Beziehung zwischen der Emissionsstromstärke und dem Drucke des Quecksilberdampfes auf Grund einer Berechnung der Einwirkung der positiv geladenen Quecksilberionen auf die negative, den Glühfaden umgebende Raumladung aufgestellt. Der Vergleich der beobachteten und der berechneten Stromstärke gibt eine gute Übereinstimmung.

Einleitung. Die Anwesenheit eines Metalldampfes kann auf zwei verschiedene Arten auf die Stärke des Elektronenstromes in einer Elektronenröhre einwirken. Erstens kann der Dampf, wenn er in Berührung mit der Oberfläche des Glühfadens kommt, die Austrittsarbeit der Elektronen ändern, zweitens werden die Raumladungserscheinungen im Raume zwischen den Elektroden der Röhre durch die Anwesenheit eines Dampfes oder eines Gases beeinflußt.

Wie I. Langmuir* gezeigt hat, tritt bei Wolframdrähten in Quecksilberdampf die erste Wirkung nicht hervor. Eine andere Ursache, weshalb die Quecksilber enthaltenden Elektronenröhren sich für die Untersuchung der Einwirkung von Metalldämpfen auf die Raumladung eignen, ist die starke Veränderlichkeit des Sättigungsdrucks des Quecksilberdampfes mit der Temperatur.

Zahlreiche Forscher** haben die elektrische Entladung in Quecksilberdampf unter einem verhältnismäßig hohen Druck (einige Millimeter Hg) untersucht. Dabei zeigte sich, daß in diesem Falle die Entladung bei einem Spannungsunterschiede bestehen bleibt, welcher dem ersten Anregungspotentiale des Quecksilbers nahe liegt, „niedervoltige Bogen“. Die Ionisation des Quecksilberdampfes in solch einem niedervoltigen Bogen, bei einem Spannungsunterschiede, der viel kleiner als das Ioni-

* I. Langmuir, Phys. ZS. **15**, 519, 1914.

** R. A. Millikan, Phys. Rev. **9**, 378, 1917; T. C. Hebb, ebenda **9**, 371, 1917; K. T. Compton, ebenda **15**, 476, 1920; **20**, 283, 1922; K. T. Compton und C. Eckart, ebenda **24**, 97, 1924.

sationspotential des Quecksilbers ist, wird durch mehrfache Anregung der Quecksilberatome bei Stößen und diffuser Strahlung erklärt. Bei den kleinen Drucken, die in der vorliegenden Arbeit angewendet worden sind, sind die Erscheinungen von denen im niedervoltigen Bogen sehr verschieden; es kommt keine mehrfache Anregung vor, weil die mittlere freie Weglänge der Elektronen größer ist als die gegenseitigen Abstände der Elektroden der Röhre und deshalb ein Zusammenstoß eines angeregten Atoms mit einem weiteren Elektron höchst unwahrscheinlich ist, und weil die Dichte der diffusen Strahlung sehr gering ist. Wie weiter unten gezeigt wird (s. Fig. 2), wird diese Annahme, daß kumulative Anregungen in unserem Falle nicht stattfinden, völlig durch die Versuche bestätigt.

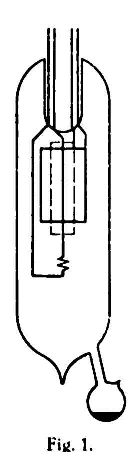


Fig. 1.

Die Steigerung des Elektronenstromes, welche bei Anwesenheit von positiv geladenen Ionen beobachtet wird, wird von einer Reihe von Autoren* durch den Einfluß der positiven Ionen auf die negative Raumladungswolke, welche den Glühfaden umgibt, erklärt. Ein Elektron, welches vom Felde eines Ions aus der Raumladungswolke „befreit" wird, fliegt zur Anode. Dabei ist die Beschleunigung des Elektrons wegen seiner kleinen Masse viel größer als die Beschleunigung, die das positive Ion in demselben Felde erhält. Außerdem kann das Ion, wie es Kingdon** gezeigt hat, mehrmals um den Glühfaden herumpendeln, bevor es letzteren erreicht. Deshalb ist die Zeit, während der das betreffende Ion im Innern der Röhre existiert und seine Wirkung auf die Raumladung ausübt, viel größer als die Zeit, die ein durch dieses Ion aus der Raumladung befreites Elektron braucht, um zur Anode zu gelangen. Auf solche Weise „befreit" jedes im Innern der Röhre entstandene Ion eine große Anzahl von Elektronen. Diese Elektronen sind es, die den Emissionsstrom steigern. Der direkte Ladungstransport durch die Ionen spielt nur eine sehr geringe Rolle.

Die miteinander übereinstimmenden Ergebnisse von K. H. Kingdon** und F. L. Mohler und von P. D. Foote*** ergeben für die „Effektivität"

* I. Langmuir, Phys. ZS. **15**, 519, 1914; M. Bazzoni, Phil. Mag **32**, 566, 1916; G. Stead und R. S. Gossling, ebenda **40**, 413, 1920; C. Found, Phys. Rev. **16**, 41, 1920; K. T. Compton, ebenda **20**, 283, 1922; G. Hertz, ZS. f. Phys. **18**, 307, 1923; N. Kapzov, ebenda **35**, 129, 1925.

** K. H. Kingdon, Phys. Rev. **21**, 408, 1923.

*** F. L. Mohler und P. D. Foote, ebenda **26**, 195, 1925; F. L. Mohler, P. D. Foote und K. L. Chenault, ebenda **27**, 37, 1926.

eines Ions, d. h. für die Zahl der Elektronen, welche von einem Ion befreit werden, folgenden Ausdruck:

$$\alpha = k p^{-2/3}, \tag{1}$$

wo p der Druck des Dampfes oder des Gases und k eine Konstante ist. Dieses Ausdrucks für die Effektivität werden wir uns im folgenden bedienen.

Die Apparatur und die Versuche. Die in dieser Arbeit verwendeten Elektronenröhren* waren von zylindrischer Form mit koaxialen Elektroden, die Gitter waren aus 0,18 mm dickem Molybdändraht geflochten; die Anoden bestanden aus Nickel; das flüssige Quecksilber befand sich in einem kleinen Ansatz zur Röhre (Fig. 1). Das Quecksilber wurde in den Ansatz überdestilliert, nachdem die Glas- und Metallteile in üblicher Weise entgast waren.

Die Röhren wurden in ein Wasserbad eingetaucht, dessen Temperatur den Dampfdruck in der Röhre bestimmte. Bei den Messungen wurde darauf geachtet, daß bis zum Anfang der Ablesungen genügend Zeit für die Einstellung eines stabilen Zustandes verflossen war. Der Übergang geschah immer von niederen zu höheren Temperaturen**.

Die folgende Tabelle 1 gibt die Dimensionen der verwendeten Röhren an.

Die bei den Versuchen angewendete Schaltung stellte eine gewöhnliche Schaltung für die Aufnahme der $J_e E_g$-, $J_a E_g$- und $J_a E_a$-Kennlinien dar. Die Spannungen des Gitters und der Anode konnten dabei mittels zweier Potentiometer kontinuierlich verändert werden.



Fig. 2. Röhre Nr. 26; $E_a = 11$ Volt. 1. Flüssige Luft, 2. $+22^0$, 3. $+38^0$, 4. $+48{,}5^0$, 5. $+60^0$.

Um unsere Annahme, daß in diesem Falle keine Ionenbildung durch stufenweise erfolgende Anregung stattfindet, zu begründen, wurde eine Reihe von $J_e E_g$-Kurven bei einem Anodenpotential von 11 Volt, also von der Größenordnung des Ionisationspotentials, bei verschiedenen Tem-

* Diese Röhren waren dieselben, die seinerzeit von Herrn Doz. N. Kapzov angefertigt und in seiner Arbeit (ZS. f. Phys. **35**, 129, 1925) verwendet worden sind: die Nummern der Röhren sind hier beibehalten.

** F. Poindexter, Phys. Rev. **26**, 859, 1925.

Tabelle 1.

Nummer der Röhre	Durchmesser des Glühfadens cm	Durchmesser des Gitters cm	Durchmesser des Anodenzylinders cm
24	0,012	0,6	1,4
25	0,012	0,6	1,25
26	0,012	0,75	1.3
27	0,012	0,6	1,15

peraturen des Wasserbades, sowie beim Ausfrieren des Quecksilberdampfes durch Eintauchen des Röhrenansatzes in flüssige Luft aufgenommen. Die dabei erhaltenen Kurven (Fig. 2) zeigen deutlich, daß der steilere Anlauf der Kurve im Vergleich zu dem Falle, daß kein Quecksilberdampf vorhanden ist (Kühlung mit flüssiger Luft), bei allen Drucken des Quecksilberdampfes erst dann eintritt, wenn die Gitterspannung sich ihrem Werte nach der Ionisationsspannung nähert.

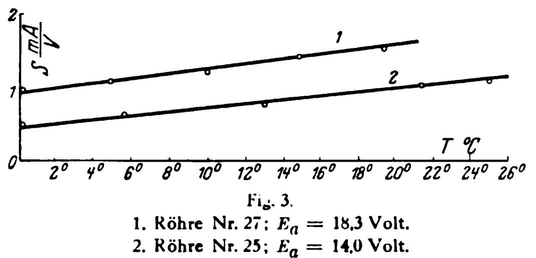


Fig. 3.
1. Röhre Nr. 27; E_a = 18,3 Volt.
2. Röhre Nr. 25; E_a = 14,0 Volt.

Es kann also als bewiesen gelten, daß in unserem Falle positive Ionen sich in der Röhre erst dann bilden, wenn die Elektronen die der Ionisationsspannung entsprechende Geschwindigkeit erreichen, und daß das Entstehen der Ionen durch keine anderen Effekte hervorgerufen wird.

Dieselben Kurven zeigen die bekannte Tatsache, daß eine Erhöhung der Temperatur des Quecksilbers bei konstant gehaltener Anodenspannung zu einer Vergrößerung der Steilheit der Anodenstromkennlinien $J_a E_g$ führt. Wie die Messungsresultate, die mit vier verschiedenen Röhren erhalten wurden und von denen zwei in den Kurven der Fig. 3 dargestellt sind, zeigen, verändert sich die Steilheit mit der Temperatur nach einem linearen Gesetz (Steilheit proportional der Temperatur).

Die Kennlinien bleiben umkehrbar und stabil nur bis zu gewissen Gitter- und Anodenspannungen. Bei weiterer Erhöhung dieser Spannungen setzt ein bläuliches Leuchten der Röhre ein, welchem ein neues Aussehen der $J_a E_g$-Kurve entspricht. In diesem Falle nähern wir uns dem Bereiche der Bogenentladung. Man kann verhältnismäßig hohe Temperaturen und folglich verhältnismäßig große Druckwerte des Quecksilberdampfes erreichen, ohne den Bereich der geradlinigen umkehrbaren Kennlinien zu verlassen, wenn man die Gitter- und Anodenspannung genügend heruntersetzt. Eine bei höherer Temperatur erhaltene Kennlinie,

z. B. die Kurve der Fig. 4, ist dadurch gekennzeichnet, daß, nachdem eine hohe Gitterspannung erreicht worden ist, die Kurve bei Verringerung der Gitterspannung einen anderen Verlauf zeigt und nicht zum Ausgangspunkt führt: der Emissionsstrom bleibt im absteigenden Ast dauernd höher als beim aufsteigenden, und bleibt von Null verschieden, auch dann, wenn die Gitterspannung völlig ausgeschaltet ist.

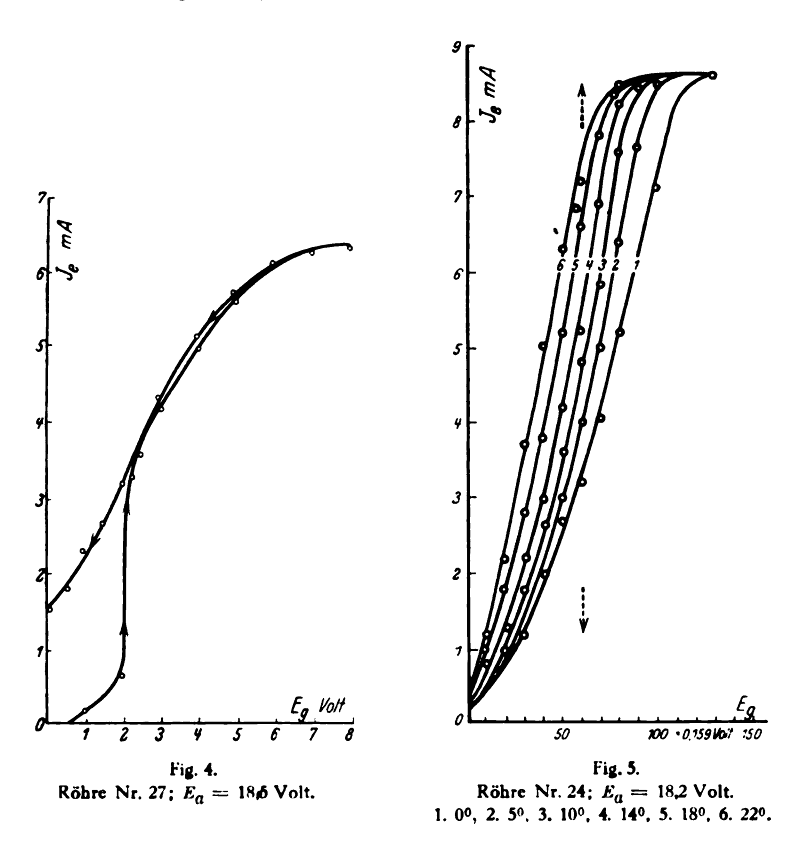


Fig. 4.
Röhre Nr. 27; E_a = 18,6 Volt.

Fig. 5.
Röhre Nr. 24; E_a = 18,2 Volt.
1. 0°, 2. 5°, 3. 10°, 4. 14°, 5. 18°, 6. 22°.

Die Kurven der Fig. 5 zeigen den Verlauf des Emissionsstromes im Bereiche der Umkehrbarkeit. In diesem Falle ist der Elektronenstrom völlig stabil, d. h., es wird derselbe Wert des Elektronenstromes erhalten, unabhängig davon, ob wir uns einem bestimmten E_g-Werte von der Seite der größeren oder der kleineren Werte nähern.

Bei allen diesen Messungen wurde der Wert des Sättigungsstromes sorgfältig durch Regulieren eines Widerstandes im Heizkreis konstant gehalten. Der Druck des Quecksilberdampfes bei den einzelnen Versuchs-

reihen wurde nach den Angaben von M. Knudsen* sowie von F. Poindexter** aus der Temperatur des den flüssigen Quecksilbertropfen in dem die ganze Röhre umgebenden Wasserbade bestimmt.

Theorie der beobachteten Erscheinungen. Der Verlauf der Kennlinie einer Röhre beim Vorhandensein eines Gases ist bis jetzt, mit Ausnahme einer Arbeit, die sich auf hohe Druckwerte und Bogenentladung bezieht***, nicht berechnet worden. Wir stellen uns die Aufgabe, den Verlauf der $J_e E_g$-Kurve im Falle der hier verwendeten kleinen Drucke zu berechnen und so die beobachteten Veränderungen des Elektronenstromes mit dem Quecksilberdampfdruck nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu erklären.

Bedeutet N die Zahl der Zusammenstöße eines Elektrons mit Quecksilberatomen, auf den Druck 1 mm Hg und auf den Weg 1 cm bezogen, so wird die Zahl der Zusammenstöße, die ein Elektron auf der Strecke dr beim Drucke p erleidet, durch $p \, . \, N dr$ ausgedrückt.

Wie oben erwähnt, werden positive Ionen nur durch Zusammenstöße mit Elektronen gebildet, welche eine dem Ionisationspotential entsprechende Geschwindigkeit haben. Außer den Zusammenstößen, welche zur Ionisierung führen, verlieren die Elektronen des ursprünglichen Bündels ihre Geschwindigkeit noch bei solchen Zusammenstößen, die nur zur Anregung der Atome führen. Wie weiter unten gezeigt wird, ist die Zahl der Elektronen, die ihre Geschwindigkeit durch Anregungsstöße verlieren, gering.

Wenn wir mit n' die Zahl der Elektronen bezeichnen, welche den Glühfaden in einer Sekunde verlassen und die Entfernung r vom Glühfaden ohne Geschwindigkeitsverlust erreichen, so können wir für die Zahl dn' der Elektronen, welche ihre Geschwindigkeit auf der Strecke dr durch Ionisierung von Quecksilberatomen verlieren, schreiben:

$$dn' = -p N f(v) n' dr, \tag{2}$$

wo $f(v)$ die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ein Zusammenstoß von einem Elektron, welches eine dem durchlaufenen Spannungsunterschiede V entsprechende Geschwindigkeit hat, „effektiv“ verläuft, d. h., daß dabei ein Ion gebildet wird. Ein Teil der aus dem Glühfaden austretenden Elektronen n_0 bleibt aber auf dem Gitter sitzen, deshalb ist die Gleichung (2) nur im Raume zwischen Glühfaden und Gitter gültig.

* M. Knudsen, Ann. d. Phys. 29, 179, 1909.
** F. Poindexter, Phys. Rev. 26, 859, 1925.
*** W. H. McCurdy, Phys. Rev. 27, 2, 1926.

Für einen Punkt der Strecke Gitter—Anode müssen wir noch das Verhältnis Anodenstrom : Emissionsstrom, $a = \frac{J_a}{J_e}$ als Faktor einführen und setzen

$$dn' = -pNf(v)an'dr. \tag{2'}$$

Wir beschränken unsere Berechnungen auf den Fall, daß die Gitterspannung niedriger als die Ionisierungsspannung ist, so daß positive Ionen nur im Raume zwischen Gitter und Anode gebildet werden; wir haben also die Gleichung (2') zu benutzen.

Was die Ionisationswahrscheinlichkeit $f(v)$ betrifft, so sehen wir, wenn wir die experimentellen Ergebnisse von K. T. Compton und C. C. van Voorhis* betrachten, daß im Bereiche bis zu 25 Volt diese Wahrscheinlichkeit durch eine Gerade, d. h. durch die Gleichung (3) dargestellt werden kann.

$$f(v) = b(v - v'). \tag{3}$$

Hier ist b eine Konstante, v die kinetische Energie des betreffenden Elektrons in äquivalenten Volt ausgedrückt und v' das Ionisierungspotential des Quecksilberdampfes. Wenn wir in unserer Röhre einen einem zylindrischen Kondensator entsprechenden Potentialverlauf annehmen, so ist das Potential in einem Punkte des Raumes Gitter—Anode mit der Koordinate r gegeben durch:

$$V = V_g + (V_a - V_g)\,\frac{\log \frac{r}{r_g}}{\log \frac{r_a}{r_g}}. \tag{4}$$

Wenn wir anstatt v in (3) den Ausdruck (4) und weiter $f(v)$ in (2') einsetzen, so erhalten wir

$$\frac{dn'}{n'} = -pNab\left[(V_g - V_i) + (V_a - V_g)\,\frac{\log \frac{r}{r_g}}{\log \frac{r_a}{r_g}}\right]dr. \tag{5}$$

Da ein Potentialgefälle längs des Glühfadens besteht, so haben die Elektronen im gleichen Abstand r vom Glühfaden verschiedene Geschwindigkeiten. Um den davon stammenden Fehler möglichst zu vermindern, werden wir alle Potentiale auf die Mitte des Glühfadens als Nullpunkt beziehen. Wenn man über die Strecke von der Äquipotentialfläche des

* K. T. Compton und C. C. van Voorhis, Phys. Rev. **26**, 436, 1925; **27**, 724, 1926; vgl. S. 730, Fig. 6.

Ionisierungspotentials bis zu dem Anodenzylinder integriert, erhält man den Verlust in der Elektronenzahl, der infolge der effektiven Zusammenstöße entsteht:

$$\log n' = \log n_0 - p N a b (V_g - V_i) \int_{r_i}^{r_a} dr - \frac{p N a b (V_a - V_g)}{\log \frac{r_a}{r_g}} \int_{r_i}^{r_a} \log \frac{r}{r_g}\, dr. \quad (6)$$

Die unterste Grenze des Integrals (6) finden wir, wenn wir in (4) $V = V'$ setzen, wo V' das Ionisationspotential des Quecksilbers ist.

$$(V_i - V_g) = (V_a - V_g) \frac{\log \frac{r_i}{r_g}}{\log \frac{r_a}{r_g}}. \quad (7)$$

Die Identität

$$\log \frac{r_i}{r_g} = \log \frac{r_i}{r_a} + \log \frac{r_a}{r_g} \quad (8)$$

berücksichtigend, erhalten wir

$$\log \frac{r_i}{r_a} = \frac{V_a - V_i}{V_a - V_g} \log \frac{r_a}{r_g}$$

und endlich

$$r_i = r_a e^{-\frac{V_a - V_i}{V_a - V_g} \log \frac{r_a}{r_g}}. \quad (9)$$

Der Ausdruck (9) ist die unterste Grenze des Integrals (6). Führen wir diese Integration aus, so erhalten wir

$$\log n' = \log n_0 - p N a b \left[r_a (V_a - V_i) - \frac{V_a - V_g}{\log \frac{r_a}{r_g}} (r_a - r_i) \right]. \quad (10)$$

Wenn wir die Bezeichnung

$$G = N a b \left[r_a (V_a - V_i) - \frac{V_a - V_g}{\log \frac{r_a}{r_g}} (r_a - r_i) \right]$$

anwenden, wo G nur konstante Größen enthält, so können wir statt (10) schreiben:

$$\log n' = \log n_0 - G p$$

oder

$$n' = n_0 e^{-Gp}. \quad (11)$$

Infolge der Kleinheit von Gp zerlegen wir e^{-Gp} in eine Reihe, vernachlässigen die Glieder höherer Ordnung und finden $n' = n_0(1 - Gp)$. Die Differenz $n_0 - n'$ gibt uns die Zahl der Elektronen an, die ihre Geschwindigkeit durch Ionisation der Atome des Quecksilbers verloren haben. Diese Differenz ist der Zahl der gebildeten positiven Ionen gleich,

$$n_0 - n' = n_0 G p. \tag{12}$$

Wie oben gezeigt, befreit jedes positiv geladene Ion α Elektronen aus der Raumladung. Wenn man die Zahl in 1 sec gebildeter Ionen mit der Effektivität (α) eines Ions multipliziert, so erhält man den Zuwachs der Elektronenzahl in einer Sekunde. Es wird also der Elektronenfluß bei Vorhandensein der $+$-Ionen durch folgenden Ausdruck dargestellt:

$$n_1 = n_0 + n_0 G p \alpha. \tag{13}$$

Da α durch den Ausdruck (1) gegeben wird, so erhalten wir schließlich

$$n_1 = n_0 + n_0 G k \sqrt[3]{p}. \tag{14}$$

Der Ausdruck (14) ist nur die erste Annäherung zur Lösung unserer Aufgabe, weil die neu befreiten Elektronen wieder Ionen bilden. Die folgenden Annäherungen finden wir, wie es Compton* in der Theorie des niedervoltigen Bogens macht:

$$\left.\begin{aligned} n_2 &= n_0 + n_1 G k \sqrt[3]{p}, \\ n_3 &= n_0 + n_2 G k \sqrt[3]{p}, \\ &\cdots\cdots\cdots \\ n_{n-1} &= n_0 + n_{n-2} G k \sqrt[3]{p}, \\ n &= n_0 + n_{n-1} G k \sqrt[3]{p}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Die Werte $n_2, n_3, \ldots, n_{n-1}$ in jeder dieser Gleichungen aus den vorhergehenden ersetzend, erhalten wir

$$n = n_0 \left(1 + A p^{1/3} + A^2 p^{2/3} + \cdots + A^{m-1} p^{\frac{m-1}{3}}\right),$$

wo $A = Gk$ ist, und ferner

$$n = \frac{n_0}{1 - G k \sqrt[3]{p}}.$$

* K. T. Compton, Phys. Rev. **20**, 283, 1922.

Beide Seiten dieser Gleichung mit der Ladung eines Elektrons multiplizierend, finden wir

$$J_p = \frac{J_0}{1 - G k \sqrt[3]{p}}, \tag{16}$$

wo p den Quecksilberdampfdruck, J_0 den Strom im Vakuum, J_p den Strom beim Vorhandensein des Dampfes und k eine von p unabhängige Konstante bedeutet.

Beim Aufstellen der Formel (16) ist wegen seiner Geringfügigkeit der Teil des Stromes vernachlässigt worden, welcher von den positiven Ionen selbst, sowie von den gleichzeitig mit ihrem Entstehen durch Ionisation des Quecksilberatoms frei gewordenen Elektronen herrührt.

Was die Verminderung der Zahl der Elektronen anbetrifft, welche durch „Anregungsstöße" hervorgerufen wird, so kann man in ganz gleicher Weise wie für die Zahl der Ionisierungsstöße eine der Gleichung (2') analoge Differentialgleichung aufstellen. Der Unterschied besteht nur darin, daß die Anregungswahrscheinlichkeit die Stelle der Ionisierungswahrscheinlichkeit einnehmen wird. In erster Näherung wird letztere nach Compton* und Johnson** durch den Ausdruck

$$S(V) = \frac{V - V_r}{V}$$

dargestellt, wo unter V_r die „Anregungsspannung" des Quecksilbers zu verstehen ist. Es ist eine ganze Reihe von Anregungsspannungen für Quecksilberdampf bekannt***. Wenn wir auf demselben Wege wie oben für den Fall der Ionisation den Verlust in der Elektronenzahl des primären Bündels, welcher einem bestimmten Anregungspotential V_r entspricht, berechnen und alle den verschiedenen V_r zukommenden Verluste summieren, so erhalten wir das Resultat, daß bei den höchsten in vorliegender Arbeit vorkommenden Quecksilberdampfdrucken der Verlust der Zahl n' wegen der „Anregungszusammenstöße" nicht größer als 1 % ist. Deshalb sind wir berechtigt, in erster Näherung diesen Verlust außer acht zu lassen.

Was die Verminderung der Zahl der Ionen wegen ihrer möglichen Rekombination mit Elektronen auf ihrem Wege zum Glühfaden betrifft,

* Siehe Fußnote S. 733.

** J. B. Johnson, Phys. Rev. **10**, 609, 1917.

*** J. Franck und E. Einsporn, ZS. f. Phys. **2**, 18, 1920; K. T. Compton und F. L. Mohler, Ionisierungs- und Anregungsspannungen.

so sind diese Rekombinationen bei der Aufstellung des hier für die Effektivität α gebrauchten Ausdruckes schon berücksichtigt. Weiter haben wir $a = \frac{J_a}{J_e} =$ const gesetzt. In welchem Maße diese Größe bei unseren Versuchen konstant war, zeigen folgende in Tabelle 2 zusammengestellten experimentellen Daten.

Tabelle 2.

Röhre Nr. 24. $E_a = 18{,}2$ Volt; $E_g = 8{,}0$ Volt.

t^0 C	0°	5°	10°	14°	18°	22°
J_a	2,15	2,4	3,0	3,5	4,2	5,2
J_e	2,7	3,0	3,6	4,2	5,2	6,3
a	0,7973	0,8000	0,8333	0,8333	0,8077	0,8066

Röhre Nr. 26. $E_a = 18{,}3$ Volt; $E_g = 9{,}5$ Volt.

t^0 C	0°	6°	10°	14°	18°	22°
J_a	2,5	2,7	2,8	3,2	3,7	4,5
J_e	3,0	3,2	3,5	4,0	4,6	5,5
a	0,8333	0,8437	0,8000	0,8000	0,8044	0,8182

Röhre Nr. 27. $E_a = 18{,}3$ Volt; $E_g = 9{,}5$ Volt.

t^0 C	Flüssige Luft	5,5°	10°	15°	20°
J_a	2,75	3,2	3,6	4,12	4,8
J_e	3,45	4,0	4,45	5,05	6,0
a	0,801	0,8	0,809	0,815	0,8

Die Korrektionen, welche wegen der Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen, sowie wegen Beeinflussung der Spannungsdifferenz durch Kontaktpotentiale eingeführt werden könnten, sind von der Größenordnung von einigen Zehnteln Volt, sie können also mit dem gleichen Rechte wie die schon erwähnten Korrektionen vernachlässigt werden.

Zum Schluß dieser Diskussion wollen wir noch bemerken, daß alle unsere Rechnungen geführt worden sind und auch der Gang der Ionisierungswahrscheinlichkeitsfunktion $f(v)$ durch Compton und Voorhis bestimmt worden ist unter der Annahme, daß die mittlere freie Weglänge eines Elektrons λ (und folglich auch N) von der Geschwindigkeit des Elektrons unabhängig und also bei gegebenen p konstant ist.

Eine Reihe neuerer Arbeiten* spricht dafür, daß λ und N im allgemeinen von der Geschwindigkeit des betreffenden Elektrons abhängen. Es ist aber vorläufig noch unmöglich, in unsere Rechnungen eine entsprechende Korrektion einzuführen, da die vorliegenden Daten noch zu ungenau sind (die genauesten experimentellen Methoden sind gerade auf Quecksilberdampf noch nicht angewendet worden). Andererseits sind, wie von R. Minkowski** festgestellt worden ist, die Veränderungen von λ mit der Elektronengeschwindigkeit im Quecksilberdampf gering, so daß λ keine großen Abweichungen von den Ergebnissen der kinetischen Gastheorie zeigt***.

Es sei noch erwähnt, daß die von uns in der Formel (4) angenommene, einem zylindrischen Kondensator entsprechende Potentialverteilung durch die Anwesenheit von Elektronen und positiven Ionen im Raume Gitter–Anode etwas verändert wird, was auch eine kleine Korrektion nötig machen würde.

Vergleich der Theorie mit den Versuchsresultaten. Der Vergleich der beobachteten Stromstärke mit den Ergebnissen der Theorie wurde in folgender Weise vorgenommen. Aus den Kennlinien einer Röhre wurden die Stromwerte entnommen, welche einer bestimmten Gitterspannung und einer bestimmten Anodenspannung, aber verschiedenen Quecksilberdampfdrucken entsprechen. Es wurde der Quotient von zweien dieser Stromstärken, welche den Drucken p_1 und p_2 entsprechen, gebildet und danach die Konstante k mittels der aus (16) folgenden Gleichung

$$\frac{J_{p_1}}{J_{p_2}} = \frac{1 - G k \sqrt[3]{p_2}}{1 - G k \sqrt[3]{p_1}}$$

bestimmt. Ferner wurde die irgend einem Drucke p_k entsprechende Stromstärke nach der Formel

$$J_{p_k} = J_{p_1} \frac{1 - G k \sqrt[3]{p_1}}{1 - G k \sqrt[3]{p_k}} \tag{17}$$

berechnet.

---

* C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**, 513, 1921; **66**, 546, 1921; **72**, 345, 1923; H. F. Mayer, ebenda **64**, 415, 1921; R. Minkowski und H. Sponer, ZS. f. Phys. **15**, 399, 1923; H. Sponer, ebenda **18**, 249, 1923; R. Minkowski, ebenda **18**, 258, 1923; R. B. Brode, Proc. Roy. Soc. (A) **109**, 397, 1925; Maxwell, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 509, 1926.

** R. Minkowski, ZS. f. Phys. **18**, 258, 1923.

*** Vgl. die Diskussion über λ bei T. Jones, Phys. Rev. **29**, 822, 1927.

Die beobachteten und berechneten Werte sind für drei Röhren in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

$E_g = 9{,}5$ Volt; $E_a = 18{,}2$ Volt.

Röhre Nr. 24.

t °C	0°	5°	10°	14°	18°
Beobachtet	3,3	3,9	4,45	5,25	6,55
Berechnet 2	3,3	3,76	4,42	5,2	6,55

Röhre Nr. 26.

t °C	0°	6°	10°	14°	18°	22°
Beobachtet . .	3,0	3,2	3,5	4,0	4,6	5,5
Berechnet 2 . .	3,0	3,34	3,65	4,06	4,66	5,5

Röhre Nr. 27.

t °C	0°	5,5°	10°	15°	20°
Beobachtet	3,7	4,0	4,45	5,05	6,0
Berechnet 1	3,7	4,001	4,46	5,02	6,0
Berechnet 2	3,7	3,93	4,37	4,99	6,0

Die Reihe der Zahlen „berechnet 1" ist auf Grund der Tabelle der Drucke von Poindexter aufgestellt; „berechnet 2" auf Grund der Angaben von Knudsen.

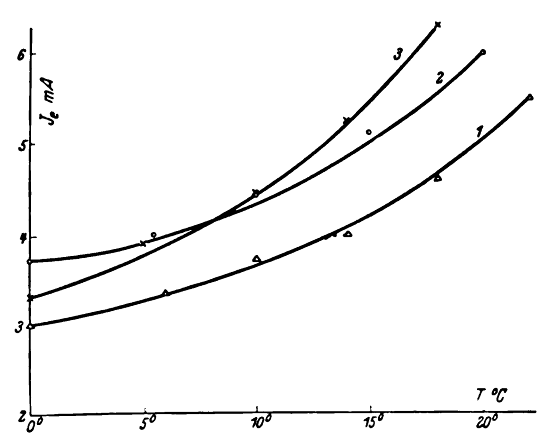


Fig. 6.

$E_a = 18{,}2$ Volt, $E_g = 9{,}5$ Volt:
1. Röhre Nr. 26; △ ber. Werte (die ausgezogene Kurve ist durch die beobachteten Punkte gezogen).
2. Röhre Nr. 27; ○ beob. Werte ⎱ die ausgezogene Kurve gibt die
3. Röhre Nr. 24; × beob. Werte ⎰ berechneten Werte an.

In der Fig. 6 entsprechen die ausgezogenen Kurven der Gleichung (17), wobei p den Angaben von Knudsen entnommen ist. Die durch verschiedene Zeichen dargestellten Punkte geben die beobachteten Werte wieder *.

Wie Fig. 6 zeigt, ist die Übereinstimmung befriedigend. Die drei letzten Reihen der Tabelle 3 zeigen, daß die Differenz zwischen den beobachteten und den berechneten Werten von derselben Größenordnung ist wie der Unterschied, der zwischen den berechneten Werten besteht, wenn letztere auf Grund verschiedener vorhandener experimenteller Daten über die Abhängigkeit des Quecksilberdampfdruckes von der Temperatur erhalten werden.

Diese Arbeit wurde in der Vakuum-Technischen Abteilung des Staatlichen Experimentellen Elektrotechnischen Instituts (G. E. E. I.) ausgeführt.

Zum Schluß erlaube ich mir, die angenehme Pflicht zu erfüllen, Herrn Prof. Dr. W. I. Romanoff für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die mir zur Verfügung gestellten Apparate und Mittel, sowie Herrn Dozent N. Kapzov für die ständige Leitung dieser Arbeit meinen innigsten Dank auszusprechen.

Moskau, Phys. Inst. der 1. Staatsuniversität, den 14. November 1927.

---

* Mit Ausnahme der Kurve 1; siehe die Unterschrift der Fig. 6.

Über Lichtzerstreuung an schwach matten Oberflächen.

Von **M. Leontowitsch** in Moskau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1927.)

Experimentelle Prüfung einiger Folgerungen aus der Diffraktionstheorie der Lichtzerstreuung an rauhen Oberflächen. Die Ergebnisse der Experimente stehen in einer befriedigenden Übereinstimmung mit der Theorie.

§ 1. Die Lichtzerstreuung im Innern trüber Medien (sowie die molekulare Lichtzerstreuung) ist bekanntlich Gegenstand zahlreicher theoretischer und experimenteller, sich gegenseitig stützender Untersuchungen gewesen. Was dagegen die diffuse Lichtzerstreuung an rauhen Oberflächen betrifft, so steht hier die Sache anders. Es existiert bereits ein recht umfangreiches experimentelles Material; fast alle Versuche beziehen sich aber auf Reflexion an grob deformierten Flächen, wie Gips, Magnesium, Papier usw. Eine entsprechende Theorie (an solchen Oberflächen) ist nicht vorhanden, und ihre Durchführung wird wohl mit großen Schwierigkeiten verbunden sein. Wohl läßt sich aber die diffuse Reflexion an schwach deformierten Oberflächen berechnen. Man erhält ganz bestimmte Aussagen über den Polarisationszustand des diffus reflektierten Lichtes, über die Abhängigkeit seiner Intensität von der Farbe usw.

Gerade dieser Fall ist auch deshalb besonders interessant, weil hierher die molekulare Lichtzerstreuung an natürlichen Flüssigkeitsoberflächen gehört. In bezug auf die genannte Erscheinung hat L. Mandelstam*, ausgehend von der Theorie von Rayleigh**, einen einfachen Fall solcher molekularen Reflexion berechnet. Die weitere Entwicklung dieser Rechnung haben dann R. Gans*** und A. Andronow gemeinsam mit dem Verfasser**** entwickelt. In der zuletzt genannten Arbeit ist auch ein Vergleich dieser Rechnung mit den experimentellen Daten von Raman und Ramdas über die Zerstreuung an verschiedenen Flüssigkeitsoberflächen durchgeführt worden, wobei sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem Experiment ergab. Die Theorie dieser Erscheinungen der molekularen Zerstreuung stützt sich bekanntlich auf statistische Überlegungen, welche in das Endergebnis der Theorie als wesentlicher Bestandteil eingehen. Es ist noch zu bemerken, daß die Intensität des von natürlichen Oberflächen zerstreuten Lichtes sehr

* Ann. d. Phys. **41**, 609, 1913.
** Proc. Roy. Soc. (A) **79**, 409, 1907; auch Sc. Pap. V, S. 388.
*** Ann. d. Phys. **74**, 231, 1924 und **79**, 204, 1926.
**** ZS. f. Phys. **38**, 485, 1926.

gering ist, was die Messungen natürlich außerordentlich erschwert. Es schien uns daher nicht ohne Interesse zu sein, die Ergebnisse der rein optischen Theorie an künstlich hergestellten rauhen Oberflächen von der nötigen Beschaffenheit zu prüfen. Entsprechende Untersuchungen über das Tyndallphänomen sind ja vielmals ausgeführt worden. Über die Ergebnisse einiger diesbezüglicher Versuche soll im folgendem kurz berichtet werden.

§ 2. Wie bereits bemerkt, ist die entsprechende rechnerische Behandlung von A. Andronow und dem Verfasser in der oben zitierten Arbeit durchgeführt worden. Wir fassen die uns hier interessierenden Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammen.

Die deformierte Oberfläche, deren diffuse Reflexion berechnet werden soll, wird in eine Gesamtheit von sich überlagernden sinusförmigen Kreuzgittern zerlegt. Es wird mit anderen Worten die rechte Seite der Gleichung $z = \zeta(x, y)$ der Trennungsfläche zweier Medien in eine Fouriersche Reihe entwickelt. Dabei ist ζ die Erhebung der Trennungsfläche über einer Mittelebene. Wir setzen voraus, daß $\frac{\zeta}{\lambda}$ so klein ist, daß wir die Glieder von der Ordnung $\left(\frac{\zeta}{\lambda}\right)^2$ vernachlässigen dürfen. Es läßt sich dann das gesamte zur Beobachtung gelangte zerstreute Licht als Superposition der Beiträge auffassen, die von den einzelnen sinusförmigen Gittern herrühren.

Wir betrachten nun die Beugung an einem solchen einzelnen Sinusgitter, und zwar zunächst die gebeugten (reflektierten) Strahlen, die in der Einfallsebene liegen. Es pflanzen sich deren im ersten Medium (d. h. in dem Medium, in welchem der einfallende und der regulär reflektierte Strahl liegen) zwei fort. Der Winkel Θ, den diese Strahlen mit der Normale bilden, wird gegeben durch

$$p\varrho = \frac{2\pi}{\lambda}\,|\sin\Theta_0 \pm \sin\Theta|. \tag{1}$$

Θ_0 ist der Einfallswinkel, λ die Wellenlänge, $\frac{2\pi}{p\varrho}$ die Gitterkonstante (in dem jetzt behandelten Falle kommt das eindimensionale Sinusgitter in Betracht). Das obere Vorzeichen (wie auch in allen folgenden Formeln) bezieht sich auf den Strahl mit dem Azimut $\varphi = 0$ (d. h. den Strahl, der in demselben Quadranten wie der einfallende Strahl liegt), das untere auf den Strahl mit dem Azimut $\varphi = \pi$ (d. h. denjenigen, der in demselben Quadranten wie der regulär reflektierte Strahl liegt). $\frac{2\pi}{p}$ ist die Grund-

periode der **Fourierschen** Reihe und ϱ die Nummer des Gitters, also die Nummer desjenigen Gliedes der Reihe, das dem beugenden Gitter entspricht.

Die Komponenten des elektrischen Vektors des von dem ϱ-ten sinusförmigen Gitter in der erwähnten Richtung Θ zerstreuten Lichtes werden durch den Ausdruck*

$$\left.\begin{aligned} E_\Theta &= -\frac{4\pi i \zeta_\varrho G_0 \operatorname{tang}(\Theta_0-\Theta_0')\cot\Theta_0 \sin\Theta(\sin\Theta\sin\Theta_0 \pm \cos\Theta'\cos\Theta_0')}{\lambda\sin(\Theta+\Theta')\cos(\Theta-\Theta')}, \\ E_\varphi &= \mp\frac{4\pi i\zeta_\varrho F_0 \sin(\Theta_0-\Theta_0')\cot\Theta_0\sin\Theta}{\lambda\sin(\Theta+\Theta')} \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

gegeben. E_Θ bzw. F_0 bedeuten die Komponenten des elektrischen Vektors des gebeugten bzw. des einfallenden Strahles in der Einfallsebene, E_φ bzw. G_0 die entsprechenden Komponenten in der zu dieser Ebene senkrechten Richtung; Θ_0' ist der Brechungswinkel. Θ' ist mit Θ durch das Brechungsgesetz verbunden (d. h. Θ' steht zu Θ in derselben Beziehung wie Θ_0' zu Θ_0); ζ_ϱ ist die Amplitude des ϱ-ten sinusförmigen Beugungsgitters.

Aus (2) läßt sich folgendes über den Polarisationszustand des zerstreuten Lichtes aussagen. Ist das einfallende Licht linear polarisiert und bildet sein elektrischer Vektor mit der Normalen zur Einfallsebene den Winkel μ_0, so ist auch das zerstreute Licht linear polarisiert. Bedeutet μ den Winkel, den der elektrische Vektor mit derselben Richtung bildet, so folgt aus (2)

$$\operatorname{tang}\mu = \frac{E_\Theta}{E_\varphi} = \frac{\sin\Theta\sin\Theta_0 \pm \cos\Theta'\cos\Theta_0'}{\pm\cos(\Theta-\Theta')\cos(\Theta_0-\Theta_0')}\operatorname{tang}\mu_0. \quad (3)$$

Bezüglich der Intensität des zerstreuten Lichtes ergibt sich folgendes: Beleuchtet man mit unpolarisiertem Licht und bezeichnet mit $J_\varphi d\Omega$ den Anteil der Energie, welcher der senkrecht zu der Einfallsebene schwingenden Komponente des elektrischen Vektors entspricht und in den körperlichen Winkel $d\Omega$ fällt, so gilt:

$$J_\varphi d\Omega = 2J_0 d\Omega\overline{|\zeta_\varrho|^2}\left(\frac{2\pi}{\lambda p}\right)^4 \frac{\sin^2(\Theta_0-\Theta_0')\cot^2\Theta_0\sin^2\Theta\cos\Theta}{\sin^2(\Theta+\Theta')}. \quad (4)$$

$\overline{|\zeta_\varrho|^2}$ bedeutet den Mittelwert von $|\zeta_\varrho|^2$, genommen über alle sinusförmigen Gitter, die Licht in den körperlichen Winkel $d\Omega$ entsenden.

Bei den künstlich hergestellten rauhen Oberflächen ist die Abhängigkeit der $|\zeta_\varrho|^2$ von ϱ unbekannt. Es lassen sich also nur diejenigen theoretischen

* **Rayleigh**, l. c. Sc. Pap. V, S. 400, Formeln 80, 85; unsere Arbeit l. c., Formel (19).



Resultate nachprüfen, in denen $|\zeta_\varrho|^2$ explizite nicht mehr vorkommt. Hierher gehören:

1. der Polarisationszustand in Abhängigkeit vom Einfalls- bzw. Beobachtungswinkel [vgl. Formel (3)];

2. das relative Verhältnis der Intensität des zerstreuten Lichtes für verschiedene Winkel und entsprechende Wellenlängen. Dabei ist folgendes gemeint. Ein und dieselbe Gruppe von Sinusgittern mit irgend einem $|\zeta_\varrho|^2$ sendet Beugungsstrahlen von verschiedenen Wellenlängen nach verschiedenen Richtungen aus. Wir werden daher ein von der Größe ζ_ϱ unabhängiges Verhältnis bekommen, falls wir die Intensität des Lichtes von einer bestimmten Wellenlänge, das in einer bestimmten Richtung zerstreut wird, mit der Intensität von einer anderen vergleichen, welche von demselben sinusförmigem Gitter in einer dieser Wellenlänge entsprechenden Richtung zerstreut wird.

§ 3. Die Versuche sind an stark lichtdurchlässigen Mattglasscheiben durchgeführt worden. Als solche wurden halbfertige, d. h. unpoliert gebliebene Spiegelglasplatten benutzt. Je nach dem Stadium, in welchem der Schleifprozeß unterbrochen wird, bekommt man Oberflächen von verschiedenem Grad der Rauhigkeit*. Es wurde, wie bereits oben bemerkt, untersucht: 1. der Polarisationszustand des diffus reflektierten Lichtes und 2. die Abhängigkeit der Intensität von der Streurichtung und Wellenlänge.

Es sei gleich hier bemerkt, daß bei den durchlässigsten der von mir benutzten Mattscheiben die Bedingung: $\frac{\zeta}{\lambda}$ sehr klein gegen 1, wohl kaum als erfüllt anzusehen war. Man wird also nur eine angenäherte Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit der Theorie erwarten dürfen. Es schien mir angebracht zu sein, kurz über die Versuche zu berichten, weil aus ihnen klar hervorgeht, daß erstens die Beobachtungsdaten sich systematisch um so näher dem ausgerechneten Verlauf anschließen, je weniger grob die Mattierung ist, und daß zweitens bei den schwächsten von mir benutzten Mattierungen eine befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie besteht. Schließlich zeigen die Versuche deutlich, daß, solange es sich um ganz grob mattierte Flächen handelt, und an solchen ist meines Wissens bis jetzt fast immer experimentiert worden, die Erscheinung, zum Teil auch qualitativ, nach wesentlich anderen Gesetzen verläuft.

* Es ist mir nicht gelungen, für die Zwecke meiner Untersuchung geeignete schwach matte Gläser durch Behandlung mit Flußsäure zu erhalten.



Die Polarisationsmessungen wurden mit dem Fuessschen Polarisationsspektrometer ausgeführt. Als Lichtquelle diente eine 12-Volt-Glühlampe mit kurzem Faden. Die zu untersuchende Mattscheibe wurde fest auf dem Tischchen des Instrumentes montiert. Auf die vordere, mattierte Oberfläche der Scheibe wurde das Bild des Glühfadens, unter Zwischenschaltung des Polarisators, entworfen. Die Einfallsrichtung und die Lage der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes blieb fest, und es wurde nun die Lage der Polarisationsebene des nach verschiedenen Richtungen zerstreuten Lichtes mittels des analysierenden Nicols untersucht. Die Genauigkeit der Ablesung betrug etwa 1°. Die Messungen sind an Mattscheiben von verschiedenem Rauhigkeitsgrade ausgeführt worden. Die gesamte Intensität des zerstreuten Lichtes betrug 8 bis 30 % derjenigen des einfallenden. Zum Vergleich sind auch Messungen an käuflichen

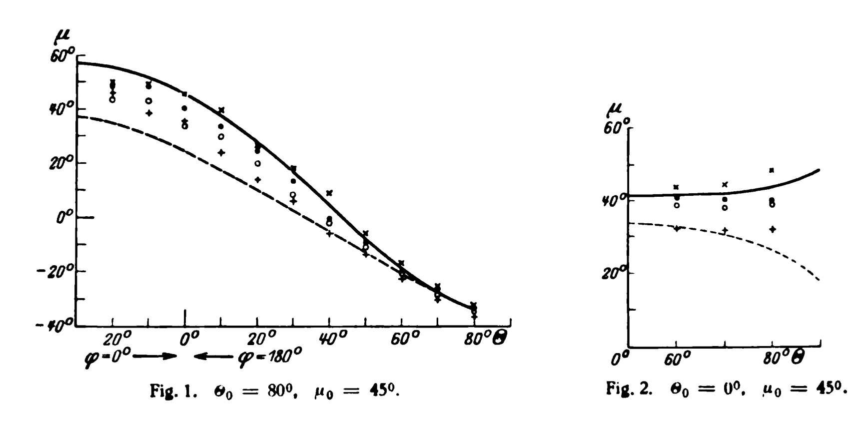


Fig. 1. $\Theta_0 = 80^0$, $\mu_0 = 45^0$.

Fig. 2. $\Theta_0 = 0^0$, $\mu_0 = 45^0$.

grob matten Gläsern ausgeführt worden. Man wird wohl unbedenklich annehmen dürfen, daß feiner geschliffenen Oberflächen auch kleinere Werte von $\overline{|\zeta_\varrho|^2}$ entsprechen.

Die Resultate sind in Tabelle 1 und Fig. 1 und 2 zusammengestellt. μ bedeutet den Winkel, den die Polarisationsebene des unter dem Winkel Θ (in der Einfallsebene) zerstreuten Lichtes mit der Einfallsebene bildet. Das einfallende Licht ist linear, und zwar unter dem Winkel $\mu_0 = 45^0$ zur Einfallsebene polarisiert. Die Zahlen unter „Theorie" sind nach Formel (3) berechnet. Die Zahlen in der mit „Fresnel" überschriebenen Spalte sind nach den Fresnelschen Reflexionsformeln berechnet (unter der Annahme, daß die Lichtzerstreuung an den matten Flächen in der Reflexion des Lichtes an verschieden orientierten Spiegelchen — Stücken der Trennungsfläche — besteht). Wir führen diese Zahlen zum Vergleich

an, weil die Art der Berechnung, die ja an sich unbegründet ist, sich tatsächlich in der Literatur vorfindet*.

Tabelle 1.

φ	θ	Experiment				Theorie	Fresnel
		schwache	mittlere	starke	stärkste		
		Mattierung					
		Bezeichnung zu den Fig. 1 und 2					
		×	●	○	+	ausgezogene Kurve	punktierte Kurve
		$\theta_0 = 80^0$; $\mu_0 = 45^0$					
0^0	20^0	$50{,}0^0$	$48{,}2^0$	$44{,}2^0$	$46{,}0^0$	$54{,}8^0$	$37{,}0^0$
	10	49,0	47,6	42,8	38,2	50,7	32,0
	0	45,7	39,9	34,1	35,8	45,0	23,5
180^0 (Reflekt. Strahl)	10	40,0	33,9	29,5	23,7	37,5	17,8
	20	27,2	25,0	19,7	14,3	28,0	10,0
	30	18,7	13,9	8,3	6,3	15,8	3,0
	40	9,2	— 1,2	— 1,3	— 6,5	4,3	— 5,3
	50	— 5,7	— 9,5	— 11,1	— 14,8	— 7,7	— 14,0
	60	— 16,6	— 20,0	— 20,6	— 22,8	— 17,8	— 20,0
	70	— 25,3	— 27,5	— 28,4	— 30,2	— 26,3	— 26,0
	80	— 32,6	— 33,1	— 33,9	— 34,3	— 33,0	— 33,3
		$\theta_0 = 0$; $\mu_0 = 45^0$					
	60	43,8	40,9	39,3	33,2	42,0	33,7
	70	44,7	40,4	38,6	32,8	42,3	—
	80	49,1	40,0	39,9	33,2	44,5	24,0
	90	—	—	—	—	48,8	17,7

§ 4. Die Messungen der relativen Intensität wurden mittels eines König-Martensschen Spektrophotometers ausgeführt. Neben der Mattscheibe und parallel zu ihr befand sich die ebene Oberfläche eines Magnesiumstückes. Beide wurden mit einem parallelen Strahlenbündel unpolarisierten Lichtes beleuchtet und die Intensitäten des von den beiden Oberflächen zerstreuten Lichtes miteinander verglichen. Um den Vergleich bei verschiedenen Reflexionswinkeln durchführen zu können, wurde das Spektrophotometer auf einem Tischchen montiert, das sich um eine vertikale Achse (in der Ebene der Scheibe liegend) drehen konnte. Die beleuchtende Lichtquelle war außerhalb des Tischchens unbeweglich angeordnet.

Die Messung bezog sich auf eine Komponente (J_φ)** des diffus reflektierten, teilweise polarisierten Lichtes, und es wurde mit dem Spektrophotometer das Verhältnis der von der Mattscheibe und der Magnesiumoberfläche diffus reflektierten Intensitäten (entsprechender Komponenten) gemessen.

* Vgl. z. B. G. Pokrowski, ZS. f. Phys. 30, 66, 1924.

** D. h. auf die Komponente mit dem vertikal schwingenden elektrischen Vektor

Nimmt man für Magnesium die Gültigkeit des **Lambertschen** Gesetzes an, so läßt sich die Intensität des an der Mattscheibe reflektierten Lichtes als Funktion des Winkels berechnen.

Die Ergebnisse dieser Messungen, sowie die entsprechenden theoretischen Kurven sind in Fig. 3 und 4 zusammengestellt.

Diese Kurven sind folgendermaßen erhalten worden. Die Abhängigkeit J_φ von λ, bei konstantem Θ und Θ_0, wurde unmittelbar gemessen. Unter Benutzung von Gleichung (4) läßt sich daraus $\overline{|\zeta_\varrho|^2}$ als Funktion von λ bestimmen. Nun hängt ϱ mit λ und Θ durch die Gleichung

$$\varrho = \frac{2\pi}{\lambda p} \, |\sin \Theta_0 \pm \sin \Theta|$$

zusammen. Mit Hilfe dieser Beziehung läßt sich also aus den Meßergebnissen $\overline{|\zeta_\varrho|^2}$ und somit J_φ als Funktion von Θ und Θ^0 bei fest-

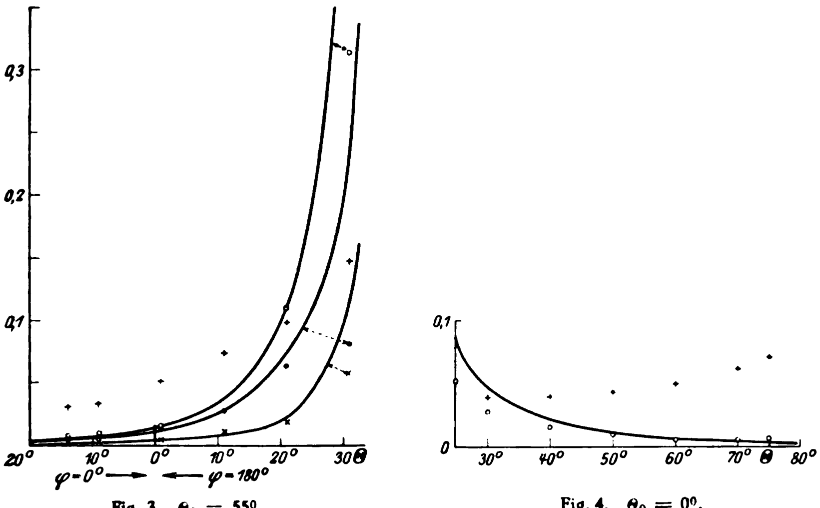


Fig. 3. $\Theta_0 = 55^0$. Fig. 4. $\Theta_0 = 0^0$.

Bezeichnungen zu Fig. 3 und 4.

× schwach mattes Glas. ○● stärker matte Gläser. + grob mattes (käufliches) Glas.

gehaltenem λ berechnen. Diese Werte, oder vielmehr die Werte von J_φ / M_φ, wobei M_φ die an der Magnesiumoberfläche reflektierte Intensität bedeutet, sind in die Fig. 3 bzw. 4 eingetragen. Die verschiedene Form der gezeichneten Kurven ist durch die verschiedene Form der Abhängigkeit $\overline{|\zeta_\varrho|^2}$ von ϱ bestimmt. Für die Gläser, die zur Untersuchung gedient haben, ergab sich: $\overline{|\zeta_\varrho|^2} = \frac{\text{const}}{\varrho^3}$ und $\frac{\text{const}}{\varrho^{3,5}}$.

Diskussion der Resultate. Wie mehrmals betont, ist die von uns benutzte Diffraktionstheorie der Lichtzerstreuung an rauhen Oberflächen

nur dann gültig, wenn der Grad der Rauhigkeit gering ist. In diesem Falle ist die Intensität des diffus zerstreuten Lichtes nur sehr gering im Vergleich zur Intensität der regulären Reflexion. Nun zeigen Tabelle 1 und Fig. 1 bis 4 tatsächlich, daß in den Fällen, in denen wir es mit grob mattierten Glasscheiben zu tun haben, wo also diese Bedingung verletzt ist, der Verlauf der Erscheinung auch qualitativ ein anderer ist. Je schwächer aber die Mattheit der Gläser wird, desto besser wird auch die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Das gilt sowohl in bezug auf die Polarisation (Fig. 1, 2) des zerstreuten Lichtes, wie auch in bezug auf die Abhängigkeit seiner Intensität von der Streurichtung und Wellenlänge. Bei den feinsten von uns benutzten Mattscheiben schließen sich die beobachteten Daten befriedigend den berechneten an.

Es ist jedoch zu bemerken, daß für die Richtungen, welche zu den regulär reflektierten Strahlen nahe sind, die beobachteten Werte der Intensität systematisch kleiner werden als die berechneten.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. L. J. Mandelstam für die Anregung zu der Arbeit und sein stetiges Interesse, Herrn Prof. G. S. Landsberg für seine wertvollen Ratschläge bei den Versuchen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Moskau, Erste Staats-Universität, Institut der theoretischen Physik.

Weitere Untersuchungen über Elektrisierung durch Reibung zwischen festen Körpern und Gasen.

Von **E. Perucca** in Turin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1927.)

Es wird über Ergebnisse neuer Untersuchungen und über neue Schlußfolgerungen auf die Existenz von Triboelektrizität zwischen festen Körpern und Gasen im Falle des Eisens und des Quecksilberdampfes berichtet.

§ 1. In einer in dieser Zeitschrift* erschienenen Arbeit brachte ich die Ergebnisse einer Serie von Untersuchungen vor, die ich als einen Fall von Elektrisierung durch Reibung zwischen festen Körpern und Gasen erklärt habe.

Einige Bemerkungen von Güntherschulze veranlaßten mich zu einem Nachtrag**, worauf jener seine Einwände in einer kurzen Erwiderung genau angab***.

Unter den Einwänden von Güntherschulze scheint mir die auf die Molekulargeschwindigkeit bezügliche nicht wichtig, die ihn veranlaßte, zu schließen, daß eine Elektrisierung durch Reibung zwischen festen Körpern und Gasen auch stattfinden würde, wenn das Gas in Ruhe wäre. Es genügt, an das Phänomen des Strömungsstromes zu denken, um sich zu überzeugen, daß eine geordnete molekulare Geschwindigkeitskomponente, wenn auch klein, in bezug auf die Molekulargeschwindigkeiten eine Elektrisierung verursachen kann. Und in entsprechender Weise, wie es im Strömungsstrom geschieht, können die in Berührung mit dem Eisenkollektor entstandenen Quecksilberionen sich von diesem entfernen, nicht nur durch die mittlere molekularkinetische Kraft ihrer thermischen Bewegung, welche zweifellos nicht fähig ist, 500 Volt zu überwinden, sondern auch durch die Mitwirkung der einander folgenden und überein-

* ZS. f. Phys. **34**, 120, 1925.

** Ebenda **39**, 241, 1926.

*** Ebenda **39**, 245, 1926. Auf die Einwände gegen die Arbeit von Antinori, daß die benutzte Interferenzmethode nicht fähig sei, die kleinen lokalen Annäherungen aufzudecken, gibt es nichts anderes zu erwidern, als was ich in ZS. f. Phys. **39**, 243, 1., 1926 schon gesagt habe: eine der Zunahme der angewandten Spannung zugeschriebene und eventuell wegen eines Fehlers der angewandten Interferenzmethode nicht beobachtete Entfernungsabnahme zwischen den Flächen M, S macht nur die Unstimmigkeit zwischen der experimentellen Tatsache von Antinori einerseits und den Ergebnissen von Rottgardt und der Formel Thomsons andererseits größer.

stimmenden, aus dem Flusse von fortwährend hinzugefügtem Dampf erhaltenen Stöße.

Wichtiger schien mir der Einwand, daß sehr kleine Quecksilbertröpfchen infolge eines einfachen Voltaphänomens die beobachtete Erscheinung verursachen.

Wegen des Parallelismus voltaischer und triboelektrischer Phänomene besteht keine große Hoffnung, zwischen den zwei Effekten durch ihren Wert oder ihr Zeichen entscheiden zu können.

Ich habe vielmehr geglaubt, die Untersuchungen wieder aufnehmen zu sollen, indem ich versuchte, die Bedingungen so zu wählen, daß die

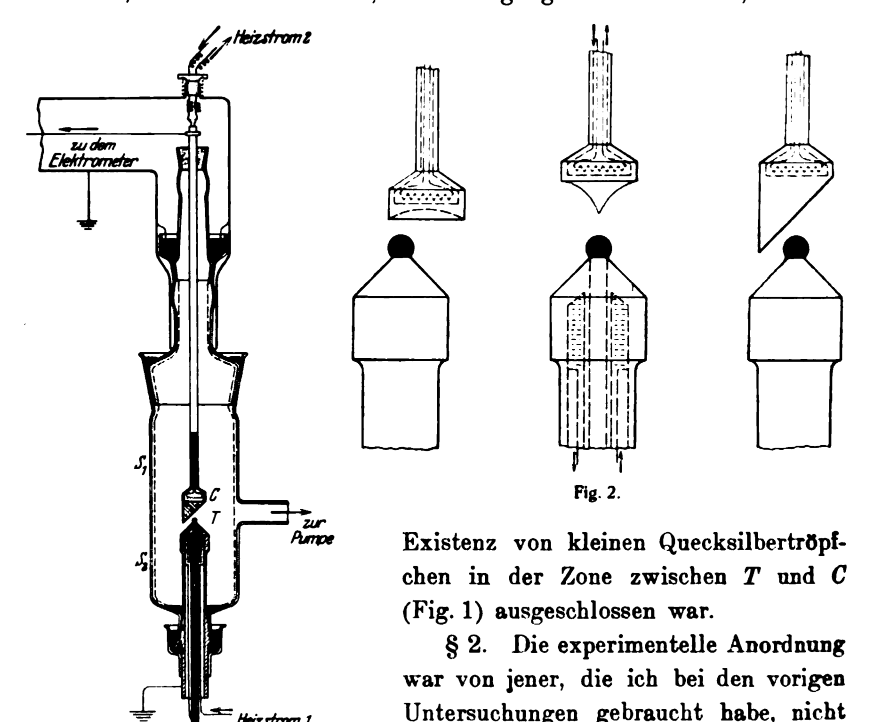


Fig. 1.

Fig. 2.

Existenz von kleinen Quecksilbertröpfchen in der Zone zwischen T und C (Fig. 1) ausgeschlossen war.

§ 2. Die experimentelle Anordnung war von jener, die ich bei den vorigen Untersuchungen gebraucht habe, nicht sehr verschieden. Ein Fadenelektrometer * mit Hilfsspannung wurde an die Stelle des Blattelektrometers gesetzt und auf eine Empfindlichkeit von 0,05 Volt einreguliert. Das Elektrometer- und Kollektorsystem hatten eine Kapazität von ungefähr 20 cm. Es

* Dies Elektrometer zeigt einige Unterschiede gegenüber den bis jetzt hergestellten anderen Elektrometern und ist im Novemberheft der ZS. f. Instrkde. beschrieben worden.

wurden Kollektoren C immer aus Eisen, aber von verschiedenen Formen (Fig. 2) gebraucht, mit der Absicht, den von T ausgehenden Dampfstrahl besser zu richten. Die erlangten Ergebnisse waren aber bei allen Formen des Kollektors fast gleich.

Zu dem gleichen Zwecke wurde das Rohr, welches von dem Apparat zur Pumpe führte, niedriger gelegt, so daß es sich in derselben horizontalen Ebene wie C befand (Fig. 1). Der einfache Kollektor C und das Stäbchen, das ihn mit dem Elektrometer in Verbindung brachte, wurden durch einen hohlen Kollektor ersetzt. In diesem war ein kleiner elektrischer Ofen angeordnet, dem der Heizstrom mittels eines durch das Stäbchen gezogenen Drahtes zugeleitet wurde.

Auf solche Weise war es möglich, sowohl mit dem kalten Kollektor C, wie auch unmittelbar nach seiner Erwärmung bis zur Temperatur von über 200^0 Untersuchungen anzustellen.

Der Zweck dieser Anordnung war, die Untersuchungen unter solchen Bedingungen zu wiederholen, daß sich der Quecksilberdampf auf der Kollektorwand C nicht kondensieren konnte.

Außerdem wurde die Außenseite des Apparates, und zwar nur in ihrem zentralen Teile, mit einer elektrischen Heizvorrichtung versehen (S_1, S_2, Fig. 1), so daß man die Untersuchung wiederholen konnte, während nicht nur der Kollektor C, sondern auch die unmittelbar nahen Wände warm waren.

Unter diesen Bedingungen kondensierte sich der von T ausgehende Quecksilberdampf nur in den entferntesten Teilen der Röhre und in der kalten, zur Pumpe führenden Leitung.

Ich habe schon gesagt, daß eine Aussendung von Teilchen aus dem Quecksilbertröpfchen T* ausgeschlossen ist: Die Verdampfung dieses Tröpfchens, das eine Temperatur von nicht über 100^0 C im Vakuum hatte, verläuft vollständig ruhig und regelmäßig. Nach den heute über das Verdampfungsphänomen herrschenden Ansichten ist eine derartige Dampfquelle eine vollkommen molekulare.

Und dieser Dampf kann keine festen Teilchen fortführen, weil nur gewaschenes, in gewöhnlicher Weise gereinigtes und dann ins Vakuum destilliertes Quecksilber benutzt wurde.

* Die Bespritzung mit Tropfen von warmem Quecksilber, die man bei Vermehrung der Heizung in T erhielt, hat in jedem Falle (bei einem Kollektor von irgend einer Form und irgend einer Temperatur) eine sehr große positive Ladung des Kollektors, von der Ordnung einiger Volt, verursacht.



In meinen Untersuchungen im Jahre 1925 blieb tatsächlich der Zweifel bestehen, daß der Dampffluß von Quecksilber fähig wäre, sehr kleine, über dem Kollektor C sich kondensierende Tröpfchen fortzubewegen und so C infolge eines reinen Voltaeffekts aufzuladen. In den neuen, mit dem warmen Kollektor C angestellten Untersuchungen wird die Dampfkondensation von Quecksilber auf C vollständig beseitigt.

Schließlich wäre nur noch der Zweifel möglich, daß der in T erzeugte Quecksilberdampf sich auf dem Wege von T (95 bis 100°) zu C (150 bis 200° und mehr) kondensiere.

Es ist nicht leicht, mit Sicherheit dem Verhalten des von T ausgehenden Dampfflusses zu folgen. Aber in jedem Falle halte ich die Bildung von Tröpfchen zwischen T und C für ausgeschlossen.

Und in der Tat soll das Destillationsphänomen zwischen T und den kalten Teilen des Apparates wenigstens schematisch einer Expansion nach Joule-Thomson gleichkommen, d. h. ohne äußere Arbeit (insofern das Boyle-Gesetz gültig ist) erleidet der Dampf eine effektive Abkühlung nur bei Berührung der kalten Wand und kondensiert sich an ihr, während er warm und gesättigt in unmittelbarer Nähe von T, warm, aber nach der erfolgten Expansion in kleiner Entfernung von T nicht mehr gesättigt ist.

§ 3. Die Untersuchungen haben folgende Ergebnisse gehabt: Mit dem kalten Kollektor, der sich durch Dampfkondensation mit Hg überzieht, lädt sich das Elektrometer negativ. Von dem neutralen Zustand ab lädt sich der Kollektor alle zehn Sekunden auf ungefähr 1 Volt (negativ). Es ist das das in meiner vorigen Arbeit beschriebene Phänomen.

Mit der Temperaturzunahme von C ändert sich die Elektrisierungsgeschwindigkeit regelmäßig, sie nimmt bis Null ab, dann, nach der Zeichenänderung, regelmäßig mit der Temperatur von C zu.

Zum Beispiel zeigte das Elektrometer mit dem Kollektor C auf 150° C (bei dieser Temperatur war jede Spur von Kondensation auf C verschwunden) eine positive Elektrisierung von ungefähr 1 Volt alle 100″. Diese Elektrisierung konnte viele Minuten lang verfolgt werden. Sie setzte sich mit praktisch konstanter Geschwindigkeit fort, bis der Kollektor ein Potential von mehr als 10 Volt erreicht hatte; dann ging sie zwar noch weiter, konnte aber nicht mehr beobachtet werden.

Bei noch höherer Erwärmung (auf mehr als 200°) wurde die vom Kollektor gesammelte positive Ladung noch größer; das Potential des Elektrometers nahm alle 60 Sekunden um 1 Volt zu.

Besonders, als ich versucht habe, auch die Wand des Apparates warm zu halten, wie ich vorher angegeben habe, habe ich bemerkt, daß die

Elektrisierung des Kollektors sich mit einiger Unregelmäßigkeit fortzusetzen schien, manchmal erlitt das Potential des Elektrometers während der Untersuchung einen plötzlichen Sprung von ungefähr 0,1 Volt, manchmal mehr, manchmal weniger.

Es ist mir nicht gelungen, die Ursache dieser Unregelmäßigkeiten zu ermitteln, obwohl ich geneigt bin, anzunehmen, daß sie der Unregelmäßigkeit des Dampfflusses zuzuschreiben sind, der in diesem Zustand den Kollektor angreift.

§ 4. Schließlich ist es schwer, auch diese neuen Ergebnisse dem Einfluß von Quecksilbertröpfchen zuzuschreiben; wenn man auch die älteren Ergebnisse dieser Ursache zuschreiben wollte, bliebe doch immer noch die Unkenntnis der Ursache der Elektrisierung bei diesen letzten Untersuchungen bestehen.

Es ist leichter, die beobachteten Phänomene der Existenz eines triboelektrischen Effekts zwischen Gas und festen Körpern zuzuschreiben, mit der Zusatzannahme, die vollkommen mit dem übereinstimmt, was in der letzten Zeit für andere Fälle von Triboelektrizität ermittelt wurde, daß nämlich der Kollektor seine triboelektrischen Eigenschaften im elektropositiven Sinn mit der Zunahme seiner Temperatur verschiebt.

Es kann die Frage auftauchen, warum ich bei Untersuchungen zwischen einem festen Körper und dem Quecksilberdampf beharre, während die von Güntherschulze erhobenen interessanten Einwände sich vermutlich entkräften ließen, wenn Untersuchungen im Vakuum mit einem Gasstrahl gegen den Kollektor C angestellt würden.

Aber in diesem Falle könnte man nur einen differentiellen Effekt zwischen der eventuellen Triboelektrizität entdecken, die das Gas an den Wänden des Ausflußröhrchens erzeugen könnte, und dem eventuellen triboelektrischen Effekt desselben Gases am Kollektor. Ferner würde die Entgasung des festen Körpers eine größere Bedeutung gewinnen.

Während diese Untersuchungen im Gange waren, hat mir Fräulein Schirmann freundlichst über Ergebnisse ihrer Experimente und über Phänomene, die in den Quecksilberdampfpumpen auftreten, berichtet, die, wenn auch in indirekter Weise, die Existenz einer Triboelektrizität zwischen Gas und festen Körpern bestätigen.

Außerdem scheint mir, daß das von P. E. Shaw* erhaltene Ergebnis (d. h. daß die durch Stoß von zwei festen Körpern erzeugte algebraische

* Nat. 118, 658, 1926.



Summe nicht Null ist, sondern daß sie sich in der umgebenden Luft befindet, die auf diese Weise elektrisiert wird) ein interessanter Fall von durch Stoß erzeugter Triboelektrizität zwischen festen Körpern und Gas ist. Während die Reibung allein nicht genügt, gelingt es nur durch den Stoß, die Gashaut von dem festen Körper, dem sie gewöhnlich anhaftet, zu beseitigen. Wahrscheinlich ist ein ähnliches Phänomen die Ursache der von G. B. Deodhar* mir leider nur durch ein Referat bekannten, beschriebenen Anomalien.

Turin, Oktober 1927.

* Phys. Ber. 7, 1897, 1926.

Über die Abhängigkeit des Trübungsgrades disperser Systeme großer Konzentration vom Brechungsexponenten.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. November 1927.)

Es wird hier ein allgemeines Schema der Lichtzerstreuung in optisch heterogenen Medien von großer Konzentration der dispersen Phase gegeben. Auf Grund dieses Schemas wird versucht, den Zerstreuungskoeffizienten als Funktion des relativen Brechungskoeffizienten der dispersen Phase darzustellen. Die theoretischen Betrachtungen werden durch Vergleichung mit dem Experiment erläutert.

Im Falle der Lichtzerstreuung in dispersen Systemen von kleiner Konzentration der dispersen Phase sind die optischen Eigenschaften des ganzen Systems mit den Eigenschaften einzelner Elemente identisch. In diesem Falle kann man, wie bekannt, auch den Zerstreuungskoeffizienten, also auch den gestreuten Lichtstrom relativ zum einfallenden Lichtstrom, bei bestimmter Schichtdicke in verschiedener Weise berechnen. Für kleine Teilchen muß man dabei die Formeln von Rayleigh * und Mie ** anwenden und durch deren Integration den Wert des gestreuten Lichtstromes ermitteln. Bei größeren Teilchen (größer als die Wellenlänge des Lichtes), für welche die Auswertung der Mieschen Formeln zu schwer wird, kann man nur die Reflexions- und Brechungszerstreuung des Lichtes berücksichtigen. Dann kann man von den Formeln von Wiener *** oder auch anderen **** Beziehungen ausgehen. In der angedeuteten Weise kann man auch den Zerstreuungskoeffizienten als Funktion des Brechungsexponenten der dispersen Phase (relativ zum Brechungsexponenten des Dispersionsmittels) berechnen.

Die Verhältnisse werden aber unvergleichlich komplizierter, sobald die Konzentration so groß wird, daß auf mehrfache Strahlung nicht mehr verzichtet werden kann. Besonders schwierig wird die Frage, wenn die streuenden Elemente verschiedenartig sind und eine unregelmäßige Verteilung im Raume aufweisen.

Für diesen letzten Fall ist es überhaupt unmöglich, ohne einige Annahmen eine quantitative Lösung zu erhalten.

---

* Lord Rayleigh, Phil. Mag. **12**, 81, 1881.
** G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.
*** Chr. Wiener, Abh. d. Kais. Leop.-Carol. Acad.; Nova Acta **73**, Nr. 1.
**** G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **35**, 464, 1926.

Da aber die Frage von gewisser Bedeutung ist, so kann versucht werden, einige Ausgangspunkte zu ihrer Lösung zu finden. Darin besteht auch das Ziel dieser Mitteilung.

Nehmen wir zuerst den Grenzfall, daß die Konzentration genügend groß ist. Dann kann man nur mehrfache Streuung in Betracht ziehen. Wenn ein Lichtstrom von einem trüben Körper gestreut wird, so kann man einen Mittelwert für die Winkel, auf welche die Lichtquanten abgelenkt werden, finden. Je größer dieser Winkel Ψ ist, um so stärker ist die Trübung.

Bei genügend großer Konzentration wird immer das Licht gleichmäßig nach allen Seiten gestreut.

Für diffuse Reflexion erhält man dabei das bekannte Kosinusgesetz von Lambert. Die Verteilung des gestreuten Lichtstromes auf verschiedene Richtungen ist also bei großen Konzentrationen von den Eigenschaften einzelner Elemente unabhängig. Es ist somit anzunehmen, daß hier

$$\Psi = \text{const}$$

ist.

Bezeichnet man den mittleren Ablenkungswinkel des Lichtes durch jedes Element mit Θ, so kann angenommen werden, daß

$$\Psi = K \cdot \Theta \cdot L \tag{1}$$

ist. Hier bedeutet K eine Konstante und L die mittlere Weglänge, die ein Lichtquant im streuenden und absorbierenden Medium durchlaufen muß, bevor es dieses Medium verlassen kann. Wird der Lichtstrom durch Absorption exponential geschwächt, so findet man nach dem Gesagten, daß die Intensität J des gestreuten Lichtes unter konstanten Bedingungen der Gleichung

$$J = A e^{-pL}$$

oder

$$J = A e^{-a\frac{\Psi}{\Theta}} \tag{2}$$

folgen muß, wo A eine Konstante bedeutet und $a = \frac{p}{K}$ ist.

Eine ähnliche, aber weniger allgemeine Gleichung ist schon in einer anderen Arbeit von mir in Gemeinschaft mit G. P. Woronkoff experimentell bestätigt worden *.

Da bei großen Konzentrationen der streuenden Elemente Ψ konstant ist, so ist in diesem Falle J nur als eine Funktion von Θ anzusehen, falls alle anderen Bedingungen (z. B. Einfalls- und Reflexionsrichtung) unverändert bleiben.

* ZS. f. Phys. **35**, 633, 1926.

Der Wert von Θ kann in verschiedener Weise ermittelt werden, wie es auch schon früher mitgeteilt ist.

In dem besonderen Falle, daß die Struktur des streuenden Körpers sehr kompliziert ist, kann Θ folgendermaßen definiert werden:

$$\Theta = \frac{\int\limits_0^\pi (m_1 J_1 \varphi + m_2 J_2 \varphi + \cdots) d\varphi}{\int\limits_0^\pi (m_1 J_1 + m_2 J_2 + \cdots) d\varphi}. \tag{3}$$

Hier sind J_1, J_2 usw. die Ablenkungsvermögen, also die Wahrscheinlichkeiten, daß ein Lichtquant um den Winkel φ von seiner ursprünglichen Bahn durch einen entsprechenden Mechanismus, z. B. Reflexion, Brechung usw. abgelenkt wird. m_1, m_2 bedeuten dagegen die Wahrscheinlichkeiten des Auftretens dieses oder jenes Ablenkungsvorganges, z. B. also von Reflexion oder Brechung. Die Formeln (2) und (3) gestatten eine angenäherte Berechnung von J, wenn die optischen Eigenschaften einzelner Elemente, also auch J_1, J_2 usw., in irgend einer Weise bestimmt sind.

So können im Falle eines grob dispersen Körpers J_1 und J_2 aus den bekannten Formeln von Fresnel (für unpolarisiertes Licht, da bei großer Konzentration die Polarisation nur gering sein kann) berechnet werden. Man kann mit J_1 die Reflexionsstreuung und mit J_2 die Brechung* bezeichnen. Durch J_3 kann die Totalreflexion entsprechend ausgedrückt werden. m_1 und m_2 könnten für alle Einfallswinkel zu den spiegelnden oder brechenden Flächen konstant sein, es müßte also die Wahrscheinlichkeit, daß ein Lichtquant eine reflektierende und brechende Fläche unter dem Winkel i trifft, für alle i** dieselbe bleiben***. m_3 müßte dabei gleich $m_1/2$ sein, weil Totalreflexion nur bei dem Austritt des Lichtes aus stärker brechendem Medium in ein schwächer brechendes eintreten kann, und somit ihre Wahrscheinlichkeit zweimal kleiner als die der Reflexion ist. Die Integrale der Formel (3) können graphisch (oder auch anders) integriert werden. Dann erhält man für verschiedene Brechungsexponenten n folgende Werte von Θ und $1/\Theta$ (Tabelle 1 und Fig. 1).

Für Fälle, in denen nur Reflexion, Brechung oder Totalreflexion eine Rolle spielen, gibt die Tabelle 2 entsprechende Werte von Θ und $1/\Theta$.

---

* Es ist dabei $\varphi = i - d$ (i Einfalls- und d Brechungswinkel), vgl. ZS. f. Phys. **32**, 713, 1925.

** Bei der Auswertung der Formel (3) ist in diesem Falle bequem $d\varphi$ durch di zu ersetzen.

*** G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **30**, 66, 1924.

Sind die spiegelnden oder brechenden Elemente so gelagert, daß ihre Richtungen ganz unregelmäßig verteilt sind, so müssen m_1, m_2 usw. dem Kosinus des Einfallswinkels i proportional sein. Tabelle 3 gibt die Werte von Θ und $1/\Theta$ für einen solchen Fall.

Tabelle 1.

n	Θ	$1/\Theta$
1,20	33°	0,032
1,56	47	0,021
1,74	52	0,019

Tabelle 2.

n	Reflexion		Brechung		Totalreflexion	
	Θ	$1/\Theta$	Θ	$1/\Theta$	Θ	$1/\Theta$
1,20	20°	0,050	6,1°	0,164	44°	0,023
1,56	40	0,025	9,6	0,104	52	0,019
1,74	44	0,023	11	0,094	55	0,018

Tabelle 3.

n	Reflexion		Brechung		Totalreflexion	
	Θ	$1/\Theta$	Θ	$1/\Theta$	Θ	$1/\Theta$
1,20	8,9°	0,112	2,5°	0,400	19°	0,053
1,56	26,4	0,038	5,0	0,200	26	0,039
1,74	28,5	0,035	5,6	0,178	28	0,036

Von der Formel (2) und der Kurve der Fig. 1 ausgehend, kann man J als Funktion von n für einige Fälle berechnen. Es kann z. B. die Intensität des durch eine trübe Schicht hindurchgegangenen Lichtes bestimmt werden. Es kann angenommen werden, daß diese Intensität J_d folgender Formel folgt:

$$J_d = J_0\left(1 - e^{-a\frac{\Psi}{\Theta}}\right), \tag{4}$$

wo J_0 die Intensität bedeutet, die einem relativen Brechungsindex der dispersen Phase $n = 1$ entspricht. Die Formel (4) erhält man aus der Formel (2) unter der Annahme, daß der gesamte gestreute Lichtstrom proportional J ist.

Entsprechende experimentelle Werte können aus einer Arbeit von G. P. Woronkoff* entnommen werden. In dieser Arbeit ist J_d als Funktion von n für eine Suspension von Seidenfasern in verschiedenen

* G. P. Woronkoff, Journ. d. russ. Phys.-Chem. Gesellschaft **50**, 200, 1919.

Flüssigkeiten gegeben. Die Suspension von großer Konzentration wurde zwischen zwei parallelen Glasplatten eingeführt. Die Platten wurden mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung vor einem Spalt des Spektrophotometers von König-Martens schnell gedreht. Die Drehungsachse war dabei parallel der optischen Achse des Spektrophotometers gerichtet. In dieser Weise wurde eine gleichmäßige Beleuchtung des Spaltes erhalten.

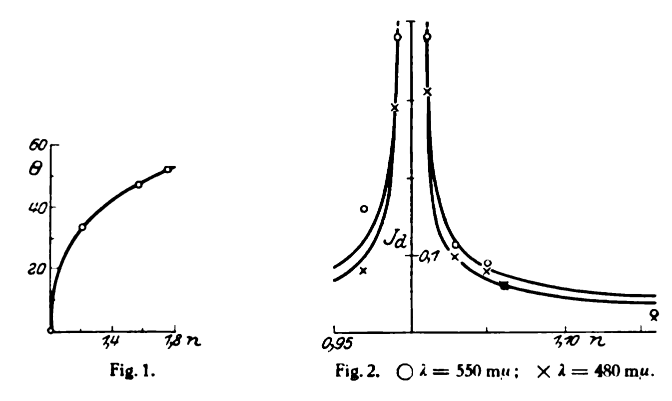


Fig. 1. Fig. 2. ○ $\lambda = 550$ mμ; × $\lambda = 480$ mμ.

Tabelle 4 und Fig. 2 geben eine Zusammenstellung der nach Formel (4) berechneten Werte von J_d mit denen, die Woronkoff gemessen hat.

Tabelle 4.

Disperse Phase: Seidenfasern $\frac{5 \text{ mg}}{123 \text{ mm}^2}$; $n = 1{,}55$

Dispersionsmittel	Wasser	Glycerin	Ricinusöl	Xylol	Nelkenöl	Anisöl	Kamelöl	
Brechungsexponent d. Dispersionsmittels	1,34	1,46	1,48	1,50	1,54	1,56	1,61	
Brechungsexponent der dispersen Phase relativ z. Brechungsexponenten des Dispersionsmittels . .	1,16	1,06	1,05	1,03	1,01	0,99 1,01*	0,97 1,03*	
$J_{d\text{ beob.}}$	0,02	0,06	0,09	0,11	0,38	0,38	0,16	$\lambda = 550$ mμ
$J_{d\text{ ber.}}$	0,05	0,08	0,09	0,12	0,40	0,40	0,12	
$J_{d\text{ beob.}}$	0,02	0,06	0,08	0,10	0,31	0,29	0,08	$\lambda = 480$ mμ
$J_{d\text{ ber.}}$	0,04	0,06	0,07	0,09	0,32	0,32	0,09	

Für $\lambda = 550$ mμ ist $J_0 = 0{,}60$; $a\,\Psi = 2{,}7$;
$\lambda = 480$ mμ ist $J_0 = 0{,}45$; $a\,\Psi = 2{,}7$.

* Brechungsexponent des Dispersionsmittels relativ zur dispersen Phase. $J_{d\text{ ber.}}$ ist aus diesem Werte erhalten.

Es muß bemerkt werden, daß $n = 1{,}55$ für Seide als ein Mittelwert gegeben ist und für die verschiedenen Farben verschieden sein muß. Der entsprechende relative Wert muß in allen Fällen für $\lambda = 480\,\mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$ auch etwas verschieden sein. Schließlich muß noch in Betracht gezogen werden, daß die verschiedenen Dispersionsmittel das Licht etwas verschieden absorbieren; deshalb kann man annehmen, daß die betrachteten theoretischen Gesetzmäßigkeiten experimentell bestätigt sind. Die systematische Abweichung im Falle des Wassers könnte leicht in folgender Weise erklärt werden. Da das Licht zerstreuende Objekt sich zwischen zwei Glasplatten befand, und da die Brechungsexponenten von Wasser und Glas eine beträchtliche Differenz aufweisen, so kann hier die Reflexion an der Grenze Glas — Wasser das durchgehende Licht schwächen. Bei anderen Dispersionsmitteln wird dagegen diese Reflexion schon sehr schwach. Wie die Rechnung zeigt, kann hier die Differenz zwischen den berechneten und den beobachteten Werten von J_d vollständig auf diese Reflexion zurückgeführt werden.

Moskau, Technische Hochschule, Oktober 1927.

Die Wirkung kleinster Strahlungsenergien auf Silberbromid. Ein Beitrag zur Frage: Wellen- oder Korpuskularnatur des Lichtes?

Von **A. March** in Innsbruck.

(Eingegangen am 30. November 1927.)

Nach Eggert und Noddack bewirkt bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Bromsilber je ein absorbiertes $h\nu$ die Entwickelbarkeit eines Bromsilberkorns. Es wurde nun untersucht, wie sich das Bromsilber bei einer Bestrahlung verhält, bei der, wenn es nach der Wellentheorie des Lichtes ginge, die auf ein Korn auffallende Energie noch nicht ein $h\nu$ ausmachen würde. Die Versuche ergaben, daß sich auch nach einer solchen Bestrahlung Bromsilberkörner entwickeln lassen, eine Erscheinung, die sich, wie der lichtelektrische Effekt, nur aus der Annahme einer korpuskularen Natur des Lichtes erklären läßt.

In einer jüngst erschienenen Arbeit* haben J. Eggert und W. Noddack den Nachweis erbracht, daß bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen auf eine Bromsilberplatte je ein absorbiertes $h\nu$ ein Bromsilberkorn entwickelbar macht. Dieses Versuchsergebnis legt die Frage nahe: Wie verhält sich das Bromsilber gegenüber einer Strahlenmenge, die wellenmäßig gerechnet pro Korn noch nicht ein $h\nu$ ausmachen würde? Anders ausgedrückt: Kann man die Entwickelbarkeit von Bromsilberkörnern bereits durch eine Bestrahlung hervorrufen, bei der auf das einzelne Korn, wenn das Licht in einer Wellenbewegung bestünde, eine Energie unterhalb $h\nu$ auftreffen würde? Ergibt der Versuch, daß dies der Fall ist, so scheint der Schluß unvermeidlich, daß die Energie des Lichtes sich eben nicht kontinuierlich ausbreitet, sondern von der Strahlungsquelle in Form von Partikeln der Größe $h\nu$ emittiert wird. Denn nur dann wird es auch bei schwächster Bestrahlung stets Körner geben müssen, die von einer Partikel getroffen werden und daher Gelegenheit haben, ein $h\nu$ zu absorbieren.

Um die aufgeworfene Frage zu entscheiden, stellte ich Versuche mit der Hauff-Ultra-Rapidplatte an. Die Bromsilberkörner dieser Platte haben, wie eine Messung ergab, in der Mehrzahl einen Durchmesser von

---

* ZS. f. Phys. **48**, 222, 1927; vgl. auch das Referat desselben Verfassers in Naturwissensch. **15**, 57, 1927.

etwa 1 bis 3 μ. Größere Körner (es lassen sich solche bis 7 μ feststellen) sind relativ selten und wurden bei den zu beschreibenden Versuchen nicht berücksichtigt. Die verwendete Strahlung wurde nun so bemessen, daß die auf ein Silberkorn von 3 μ Durchmesser auftreffende Energie, wellenmäßig gerechnet, weit weniger als ein $h\nu$ betrug, so daß die ganze vom Korn gemäß der klassischen Theorie absorbierte Energie für die Entwickelbarkeit desselben nicht ausgereicht hätte. Dieser Bedingung läßt sich bei Röntgenstrahlen wegen des großen $h\nu$ leicht nachkommen, ohne daß es nötig wäre, die Belichtungszeiten extrem kurz zu nehmen. (Im Gebiet der optischen Wellenlängen wird die Verwirklichung einer genügend schwachen Bestrahlung ungleich schwieriger!) Als Strahlungsquelle diente eine technische Coolidgeröhre (der Firma C. H. F. Müller, Hamburg), die mit einer Scheitelspannung von 50 kV und einer Strombelastung von 1 mA betrieben wurde. Die Energie des Röhrenstromes betrug demnach $5 \cdot 10^4 \cdot 10^{-3}$ Watt $= 5 \cdot 10^8$ Erg sec^{-1}. Von dieser Energie wird ein bestimmter Bruchteil ϱ in Röntgenstrahlung umgesetzt. Der Nutzeffekt ϱ des Umsatzes hängt von der Spannung V sowie von der Ordnungszahl Z des Antikathodenmetalles ab, und zwar gilt nach den Messungen von Wien, Bouwers, Aurén mit einer für die vorliegende Untersuchung hinreichenden Genauigkeit:

$$\varrho = (8 \pm 2) \cdot 10^{-10} \cdot V \cdot Z,$$

wobei die Spannung V in Volt zu rechnen ist. Für die angegebenen Versuchsbedingungen (die Antikathode war aus W, $Z = 74$) ergibt sich daraus $\varrho = 3{,}3\ ^0/_{00}$, so daß die von der Antikathode im Winkel einer Halbkugel sec^{-1} ausgesandte Strahlungsenergie zu $5 \cdot 10^8 \cdot 3{,}3 \cdot 10^{-3} = 1{,}65 \cdot 10^6$ Erg veranschlagt werden kann. Von dieser Energie erhält ein Bromsilberkorn bei einem Abstand Platte–Antikathode $= 3$ m, wenn man als Fläche des Korns ein Quadrat von der Seitenlänge 3 μ annimmt, den Bruchteil $\frac{9 \cdot 10^{-8}}{2\pi \cdot 300^2} = \frac{10^{-12}}{6{,}3}$, fängt also durchschnittlich in der Sekunde eine Energie im Betrage von $2{,}7 \cdot 10^{-7}$ Erg auf. Die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Emissionsrichtung wurde dabei außer acht gelassen, da sie für die hier vorgenommene Schätzung der Energie ohne Belang ist; beobachtet wurde im rechten Winkel zur Kathodenstrahlrichtung. Die erhaltene Energie ist jetzt noch in Quanten umzurechnen, was insofern einer Schwierigkeit begegnet, als die Strahlung nicht homogen ist. Es entspricht der angegebenen Scheitelspannung eine kürzeste Wellenlänge von $\lambda_0 = 0{,}22$ Å; die Wellenlänge λ_m der maximalen Intensität ist

bei Gleichstrombetrieb ungefähr das $\frac{3}{2}$fache von λ_0, für den Fall eines sinusförmigen Stromverlaufes, wie er tatsächlich vorlag, wird man für λ_m etwa das Doppelte von λ_0 anzunehmen haben. Der Schwerpunkt der verwendeten Strahlung hatte daher eine Wellenlänge von ungefähr 0,40 Å = 4 . 10^{-9} cm. Für den Wert von $h\nu$ ergibt sich daraus

$$6{,}55 \,.\, 10^{-27} \frac{3 \,.\, 10^{10}}{4 \,.\, 10^{-9}} = 0{,}49 \,.\, 10^{-7} \text{ Erg.}$$

Die auf ein Bromsilberkorn der angenommenen Größe $\sec^{-1}$ auffallende Energie macht daher 5 bis 6 $h\nu$ aus; rechnen wir sie vorsichtshalber zu 10 $h\nu$, so wäre also beim angegebenen Abstand mindestens eine Belichtung von $^1/_{10}$ Sekunde notwendig, um ein Bromsilberkorn von nicht mehr als 3 μ Durchmesser entwickelbar zu machen, und es war daher zu untersuchen, wie sich das Bromsilber bei Belichtungen unterhalb $^1/_{10}$ Sekunde verhält.

Bei diesen Versuchen war selbstverständlich die Platte auf das sorgfältigste gegen die Streustrahlung, die von den Gegenständen und den Wänden des Zimmers ausgeht, soweit als möglich zu schützen. Es geschah dies in der Weise, daß die Platte in eine Bleikassette von 3 mm Wandstärke gegeben wurde, die nur das direkte von der Röhre kommende Licht auf die Platte fallen ließ. Eine gewisse Streustrahlung, nämlich diejenige, die von der durchstrahlten Luft sowie von der der Platte gegenüberliegenden Zimmerwand verursacht wurde, ließ sich natürlich nicht abhalten. Man darf aber wohl annehmen, daß diese Strahlung das Ergebnis unserer Rechnung nicht verschiebt, zumal wir ja sowieso die Zahl der auftreffenden Quanten vorsichtig hoch veranschlagt haben und außerdem berücksichtigt werden muß, daß durch die Streuung ja andererseits auch die direkte Strahlung geschwächt wird. Viel schwerwiegender kommt die Sekundärstrahlung in Betracht, die von der Platte selbst, insbesondere von den Bromsilberkörnern ausgeht. Die Menge dieser Strahlung läßt sich rechnerisch und auch experimentell kaum erfassen; wir wollen daher bei ihrer Schätzung besonders vorsichtig sein und annehmen, daß sie für ein Korn ebensoviel ausmacht als die direkte Strahlung selbst. Nach den allgemeinen Erfahrungen, die über die Streustrahlung vorliegen, wird diese Annahme wohl auch der extremsten Möglichkeit gerecht. Die anzuwendende Höchstbelichtungszeit vermindert sich dadurch von $^1/_{10}$ auf $^1/_{20}$ Sekunde.

Die Belichtungen wurden in der Weise durchgeführt, daß eine vor der Kassette befindliche Bleiplatte (ebenfalls 3 mm stark), die an einer



Pendelstange befestigt war, aus einer bestimmten Ausschlagsstellung losgelassen wurde. Die Bleiplatte trug einen Schlitz von 5 mm Breite und war so dimensioniert, daß sie auch in der Ausschlagsstellung die Kassette vollkommen verschloß. Aus dem Ausschlagswinkel wurde die Geschwindigkeit, mit der der Schlitz die Kassettenöffnung passierte, und damit die Belichtungszeit ermittelt. Als Belichtungszeiten wurden gewählt $t = {}^1/_{80}$, ${}^1/_{60}$, ${}^1/_{40}$ und ${}^1/_{20}$ Sekunde. Von der Bromsilberplatte selbst blieb stets die eine Hälfte durch 3 mm starkes Blei abgedeckt, es wurde also immer nur die halbe Platte belichtet. Das war selbstverständlich unbedingt notwendig, weil ja die durch die Bestrahlung verursachte Schwärzung von der Schleierschwärzung getrennt werden mußte, was eben durch Vergleich der beiden Plattenhälften geschah.

Versuchsergebnisse: Eine Belichtung von ${}^1/_{20}$ Sekunde ergibt bereits eine, wenn auch sehr schwache, so doch schon dem bloßen Auge erkennbare Schwärzung. Für $t < {}^1/_{20}$ läßt sich makroskopisch ein Unterschied zwischen der belichteten und unbelichteten Plattenhälfte nicht mehr feststellen und es mußte daher unter dem Mikroskop eine Zählung der Bromsilberkörner vorgenommen werden. Die Zählung erfolgte bei einer 300fachen Vergrößerung auf folgende Weise. Da die Zahl der im Gesichtsfeld des Mikroskops erscheinenden Teilchen für eine Zählung viel zu groß war, wurde über die photographische Schicht eine Schablone gelegt, die nur ein kreisrundes Feld von ungefähr $20\,\mu$ Durchmesser frei ließ, wodurch die Zahl der sichtbaren Körner bedeutend beschränkt wurde. Körner mit einem Durchmesser über $3\,\mu$ wurden, weil sie nicht beweiskräftig sind, nicht mitgezählt. Sehr häufig ergab sich bei der Zählung die Schwierigkeit, daß mehrere kleinere Körnchen zu einem größeren zusammengebacken erscheinen, so daß man unschlüssig sein konnte, ob das Gebilde als ein einziges Korn oder als ein Konglomerat aufzufassen sei. Felder mit derartigen Körnern wurden, um eine Unsicherheit hintanzuhalten, nach Möglichkeit vermieden. Natürlich wurde stets eine große Zahl von Feldern (gewöhnlich deren 50) ausgezählt und aus den erhaltenen Zahlen das Mittel genommen. Die Zählung ergab nun, daß bereits bei einer Belichtung von $t = {}^1/_{80}$ Sekunde zwischen der belichteten und unbelichteten Plattenhälfte ein Unterschied besteht und daß der Unterschied sich mit zunehmender Belichtungszeit vergrößert. Beispielsweise waren die Körnchenzahlen für die Platte $t = {}^1/_{80}$: belichtet 16,3, unbelichtet 15,0; für $t = {}^1/_{60}$: belichtet 13,2, unbelichtet 11,4; für $t = {}^1/_{40}$: belichtet 19,5, unbelichtet 15,7; für $t = {}^1/_{20}$: sichtbarer Schwärzungsunterschied. Die Zahlen bedeuten Mittelwerte über je 50 Auszählungen.

Soweit man also nach diesen vorläufigen Versuchen urteilen darf (ich werde über die Fortsetzung der Versuche in einer späteren Arbeit berichten), scheint es sich bei der Einwirkung der Röntgenstrahlen auf das Bromsilber um einen Vorgang zu handeln, der nach der Wellentheorie des Lichtes nicht erklärbar ist, sondern wie der lichtelektrische Effekt und der Comptoneffekt die Annahme von Lichtkorpuskeln erfordert.

Die Versuche wurden im Zentral-Röntgeninstitut der hiesigen Universität ausgeführt und ich bin meinem Kollegen, Herrn Prof. Staunig, zu herzlichem Dank verpflichtet, daß er mir in bereitwilligster Weise die Mittel seines Instituts zur Verfügung stellte.

Innsbruck, Institut für theoretische Physik, November 1927.

Berichtigung zu der Arbeit „Über das Grundgesetz der physikalischen Wirkungen von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge“ *.

Von **R. Glocker** in Stuttgart.

(Eingegangen am 16. Dezember 1927.)

Die Berechnung des in Energie bewegter Elektronen (Photo- und Comptonelektronen) verwandelten Anteils der auffallenden Röntgenstrahlenintensität hat an Stelle der angegebenen Gleichung (1 a)

$$\gamma = 1 - e^{-(\alpha\bar{\mu} + \sigma_\nu) D}$$

nach der Gleichung

$$\gamma = \frac{(1 - e^{-\mu D})(\alpha\bar{\mu} + \sigma_\nu)}{\mu}$$

zu erfolgen. Für kleine Werte von μD gehen die beiden Gleichungen ineinander über. Infolgedessen ändern sich die für Ionisation, Leitfähigkeit von Schwefel und Paraffin, sowie für die photographische Wirkung der Röntgenstrahlen angegebenen Kurven nicht. Auch die Kurve für die Erregung von Fluoreszenzlicht erleidet nur geringfügige Änderungen. Dagegen wird bei der Fig. 5 (Leitfähigkeit der Selenzelle) die Abweichung der beobachteten Punkte von der theoretischen Kurve im langwelligen Gebiet noch größer. Im Hinblick hierauf sowie mit Rücksicht auf die Inhomogenität der Dicke der Selenschicht ist eine Unterscheidung, ob der Seleneffekt proportional mit der absorbierten Energie oder mit dem in Photoelektronenenergie verwandelten Anteil sich ändert, nicht möglich. Aus Analogiegründen mit den anderen ** sicher untersuchten Effekten ist das letztere wahrscheinlicher.

---

* ZS. f. Phys. **43**, 827, 1927.

** Eine ausführliche Diskussion über diese Verhältnisse bei der Fluoreszenzlichterregung findet sich in einer zurzeit in den Ann. d. Phys. erscheinenden Arbeit von R. Glocker, E. Kaupp und H. Widmann.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung.)

Über die Struktur der Fraunhoferschen Linien und die quantitative Spektralanalyse der Sonnenatmosphäre.

Von **Albrecht Unsöld** in München.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Dezember 1927.)

Die Breite der Fraunhoferschen Linien wird durch Strahlungsdämpfung verursacht. § 1 behandelt im Anschluß an E. A. Milne die Theorie des Strahlungsgleichgewichts in der Sonnenchromosphäre. In § 2 wird über neue Messungen des Intensitätsverlaufs in Sonnenlinien berichtet. § 3 zeigt, wie diese Messungen die Prüfung der Theorie gestatten. Ihre Auswertung liefert die Häufigkeit der für die Entstehung einer Linie verantwortlichen Atome. In § 4 wird mit Hilfe dieser Zahlen der Partialdruck der freien Elektronen in der Chromosphäre zu $\sim 10^{-6}$ Atm. berechnet. Weiterhin ergibt die Berücksichtigung der thermischen Ionisation (Saha) die Gesamthäufigkeit der Elemente Na, Al, Ca, Sr, Ba in guter Übereinstimmung mit Abschätzungen von C. H. Payne. § 5 weist nach, daß bei den höheren Gliedern der Balmerserie, die gegen Störungen besonders empfindlich sind, noch Druckeffekte eine Rolle spielen.

Einleitung. In einer vorhergehenden Arbeit* konnte Verfasser zeigen, daß die Breite der Fraunhoferschen Linien des Sonnenspektrums in erster Linie durch Strahlungsdämpfung, verbunden mit großer Dicke der durchstrahlten Schicht, zustande kommt. Die „Diffusion“ der Strahlung der Photosphäre durch die Chromosphäre wurde dabei nach der Schwarzschildschen Theorie des Strahlungsgleichgewichts berechnet. Es zeigte sich, daß in unserem Falle die Bedingung des Strahlungsgleichgewichts schon für die Strahlung einer bestimmten Frequenz erfüllt ist.

* A. Unsöld, ZS. f. Phys. **44**, 793, 1927. Im folgenden zitiert als (I). Gegen die in dieser Arbeit entwickelte Theorie der Chromosphäre hat kürzlich W. Anderson in der ZS. f. Phys. den Einwand erhoben, daß die aus den l. c. angegebenen Zahlen folgende Masse der Chromosphäre viel zu groß sei, um vom Lichtdruck überhaupt getragen zu werden. Er hat offenbar übersehen, daß mit der dort entwickelten Theorie jede Masse der Chromosphäre verträglich ist, da die Integrationskonstante in x theoretisch gar nicht festgelegt werden konnte (S. 806). Das andersartige Ergebnis von Anderson rührt daher, daß er die „Restintensität“ in der Mitte der Linie als noch nicht weggestreute Photosphärenstrahlung ansieht, was nach den l. c. entwickelten Anschauungen nicht angängig ist. Diese übrigbleibende Intensität rührt vielmehr offenbar daher, daß Strahlung, die in anderen Spektralgebieten absorbiert wurde, auf die betreffende Frequenz „transformiert“ wird. (Z. B. durch Comptoneffekt oder „Kaskadensprünge“ des betreffenden Leuchtelektrons.)



In der vorliegenden Arbeit werden wir zunächst im Anschluß an eine Abhandlung von E. A. Milne* die Integration der Schwarzschildschen Differentialgleichungen in etwas exakterer Weise durchführen, als dies l. c. geschehen war. Sodann werden wir über eine photometrische Ausmessung der Resonanzlinien einiger Elemente und der Balmerlinien berichten, die in den Monaten September und Oktober am Einsteinturm in Potsdam ausgeführt wurde. Die Form der Intensitätskurven gestattet eine Prüfung der Theorie. Wie schon aus (I) hervorgeht, kann man sodann aus der Breite einer Linie die Gesamtzahl der über 1 cm^2 der Sonnenoberfläche lagernden Atome berechnen, welche die betreffende Linie erzeugen**. Durch Vergleich von Bogen- und Funkenlinien desselben Elements kann nach der Sahaschen Formel der mittlere Partialdruck der freien Elektronen berechnet werden. Dessen Kenntnis gestattet wiederum, aus der Anzahl der Atome eines bestimmten Ionisationszustands die Gesamtzahl der Atome des betreffenden Elements zu berechnen. Es ergibt sich gute Übereinstimmung mit den Zahlen von C. H. Payne. Zum Schluß werden wir noch auf die besondere Rolle des Wasserstoffs im Sonnenspektrum eingehen.

§ 1. Strahlungsgleichgewicht***. Wir bezeichnen die Intensität der in der „optischen Tiefe" **** σ unter dem Winkel ϑ gegen die Normale der Sonnenoberfläche nach außen strömenden Strahlung mit $I(\sigma, \vartheta)$. Die Intensität der in entgegengesetzter Richtung einfallenden Strahlung sei $I'(\sigma, \vartheta)$. Dann lauten die Schwarzschildschen Differentialgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \cos\vartheta\,\frac{dI}{d\sigma} &= I - J, \\ \cos\vartheta\,\frac{dI'}{d\sigma} &= -I' + J. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

* E. A. Milne, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **228**, 201, 1922.

** Derartige Überlegungen finden sich auch schon in einer Arbeit von H. N. Russell und J. Q. Stewart, Astrophys. Journ. **59**, 197, 1924. Vgl. zum folgenden auch Russell, Dugan, Stewart, Astronomy **2**, 574 ff., Boston, Ginn & Co., 1927.

*** Die folgenden Rechnungen [Gleichung (1) bis (8)] rühren von E. A. Milne (l. c. S. 233) her. Zur Bequemlichkeit des Lesers stellen wir die wichtigsten Formeln hier nochmals zusammen.

**** Von der äußeren Grenze der Chromosphäre nach innen gerechnet. σ ist das Integral über Streuungskoeffizient × Schichtdicke senkrecht zur Schichtung genommen.

Die „Ergiebigkeit" $J(\sigma)$ ist proportional der Strahlungsdichte in der Tiefe σ. Damit Strahlungsgleichgewicht besteht, muß die „Kontinuitätsbedingung":

$$J = \frac{1}{2}\left\{\int_0^{\pi/2} I \sin\vartheta\, d\vartheta + \int_0^{\pi/2} I' \sin\vartheta\, d\vartheta\right\} \tag{2}$$

erfüllt sein. Die Grenzbedingungen unseres Problems sind folgende:

1. An der äußeren Grenze der Chromosphäre ist die Intensität der einfallenden Strahlung gleich Null, d. h. $I'(0, \vartheta) = 0$.

2. An der inneren Grenze der Chromosphäre sei die aus der Photosphäre einfallende kontinuierliche Strahlung gegeben durch die abgebrochene Kugelfunktionenentwicklung

$$I_1 = c\,(1 - u_1 + u_1 \cos\vartheta). \tag{3}$$

(Den Koeffizienten u_1 entnehmen wir dabei den Messungen von Abbot* über den Helligkeitsabfall der Sonnenscheibe für verschiedene Wellenlängen.)

Das im vorhergehenden charakterisierte Problem löst Milne, indem er I und I' in der Form $a + b\cos\vartheta$ ansetzt. Für die Ergiebigkeit J ergibt sich dann

$$J = \frac{1}{2} F\left(1 + \frac{3}{2}\sigma\right). \tag{4}$$

Der „Nettostrom" F der Strahlung kann mit Hilfe der Grenzbedingung 2. durch I_1 ausgedrückt werden. Milne findet (l. c. Gleichung 30')

$$F\left[1 + \frac{3}{4}\sigma_1 - \int_1^{\infty}\left(1 - \frac{3}{2\mu}\right) e^{-\sigma_1 \mu} \frac{d\mu}{\mu^3}\right] = -2\int_0^{\pi/2} I_1 \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta, \tag{5}$$

wo σ_1 die gesamte optische Dicke der Chromosphäre bedeutet. Die Ausrechnung der Integrale liefert:

$$F = c\left(1 - \frac{u_1}{3}\right)\frac{1}{1 + \varphi(\sigma_1)}. \tag{6}$$

Dabei ist $\varphi(\sigma_1)$ die Funktion:

$$\varphi(\sigma_1) = \frac{\sigma_1}{4}\left\{3 + e^{-\sigma_1}(1 + \sigma_1) + (\sigma_1^2 + 2\sigma_1)\, Ei(-\sigma_1)\right\}. \tag{7}$$

Die schließlich an der Oberfläche der Chromosphäre austretende Strahlung setzt sich zusammen aus der direkt von der Photosphäre durch-

* E. A. Milne, l. c. S. 209.

dringenden Strahlung und der durch die Ergiebigkeit $J(\sigma)$ bestimmten Ausstrahlung der Chromosphäre selbst. Es wird also:

$$I(0, \vartheta) = I_1\, e^{-\sigma_1 \sec \vartheta} + \int_0^{\sigma_1} J(\sigma)\, e^{-\sigma \sec \vartheta}\, d\sigma \,.\, \sec \vartheta. \tag{8}$$

Aus (8), (4) und (6) folgt schließlich durch einfache Rechnung:

$$I(0, \vartheta) = \frac{c}{2}\left(1 - \frac{u_1}{3}\right)\left[\frac{1 + \frac{3}{2}\cos\vartheta}{1 + \varphi(\sigma_1)} + e^{-\sigma_1 \sec \vartheta}\left(\frac{2(1 - u_1 + u_1 \cos\vartheta)}{1 - \frac{u_1}{3}} - \frac{1 + \frac{3}{2}\sigma_1 + \frac{3}{2}\cos\vartheta}{1 + \varphi(\sigma_1)}\right)\right]. \tag{9}$$

Diese Formel gestattet nun, die Intensität der aus einer Chromosphäre der „optischen Dicke" σ_1 austretenden Strahlung als Funktion der durch u_1 gemessenen Diffusität des kontinuierlichen Hintergrundes und des Winkels ϑ zu berechnen. Letzterer mißt zugleich die vom Beobachter aus gesehene „heliographische Breite"; in der Mitte der Sonnenscheibe ist $\vartheta = 0$, am Sonnenrande $\vartheta = \frac{\pi}{2}$.

Nachdem wir die allgemeine Strahlungsbilanz besprochen haben, bleibt noch die optische Dicke σ_1 der Chromosphäre in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ festzulegen: Nach (I), Gleichung (1) wird:

$$\sigma_1 = \frac{2\pi e^4 \lambda_0^2 \cdot NH \cdot f}{3 m^2 c^4 (\lambda - \lambda_0)^2}. \tag{10}$$

Dabei ist

e, m = Elektronenladung und -masse.
c = Lichtgeschwindigkeit.
λ_0 = Wellenlänge der betreffenden Spektrallinie. [Bei Dubletts kann im Zähler von (10) für λ_0 mit genügender Genauigkeit eine mittlere Wellenlänge eingesetzt werden.]
λ = Wellenlänge der betrachteten Stelle.
N = Anzahl der Atome pro cm³.
H = Höhe der „homogenen" Atmosphäre.
f = „Oszillatorenstärke" der Linie, d. h. Anzahl der der Linie zugeordneten Ersatzoszillatoren.

Im folgenden werden wir uns zunächst auf die **Resonanzlinien** einfacher Spektren beschränken, da nur für diese die f (nach dem Thomas-Kuhnschen Summensatz) bekannt sind. Für die Resonanzlinien eines Dublettsystems ist bekanntlich $f = 1/3$ bzw. $2/3$, für die Grundlinie eines Singulettsystems ist $f = 2$*. Um die Theorie zu prüfen und den Wert

* Vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926. Bes. S. 421.

von NH, der ja direkt die Anzahl der betreffenden Atome in der Sonnenatmosphäre bestimmt, für verschiedene Stoffe festlegen zu können, hat Verfasser Messungen ausgeführt, über die im folgenden Abschnitt berichtet werden soll.

§ 2. Photometrische Untersuchung des Intensitätsverlaufs in Fraunhoferschen Linien. Das im folgenden beschriebene Photometrierungsverfahren schließt sich an eine vorhergehende Arbeit von H. v. Klüber* an.

Mit Hilfe des Turmteleskops der Einsteinstiftung wurde ein Sonnenbild von 13 cm Durchmesser auf den Spalt des großen Gitterspektrographen** entworfen. Die Spaltweite wurde zu 0,05 mm gewählt. Um gleichzeitig das Sonnenspektrum und die Intensitätsmarken zu erhalten, war wenige Millimeter vor dem Spalt ein rotierender Sektor mit sieben stufenförmigen Ausschnitten angebracht, so daß übereinander acht Spektren (das ungeschwächte Spektrum wurde noch mit aufgenommen) von je 1,5 mm Höhe entstanden. Deren Intensitäten*** waren (ungeschwächtes Spektrum = 2 gesetzt):

2 1 0,8 0,6 0,4 0,3 0,2 0,1

Die Parallelität des Spaltes wurde durch Querphotometrierung eines ohne Sektor aufgenommenen Spektrums geprüft.

Photographiert wurde im allgemeinen in erster Ordnung. An Platten wurden für $\lambda > 5800$ panchromatische Agfa-, für kürzere Wellenlängen Agfa-Röntgenplatten verwendet. Die Belichtungszeiten waren von der Größenordnung zwei Minuten. Die Entwicklung erfolgte mit Agfa Rodinal 1 : 20.

Zur Photometrierung diente das lichtelektrische Registrierphotometer des Einsteinturms. (Beschreibung siehe E. F. Freundlich, l. c.) Der Gang einer Photometrierung war folgender: Zunächst wurde unter Benutzung der erwähnten Intensitätsstufen für eine der betreffenden Spektrallinie benachbarte Gegend des kontinuierlichen Spektrums der

* H. v. Klüber, ZS. f. Phys. **44**, 481, 1927.

** Eine eingehende Beschreibung der benutzten Instrumente vgl. E. F. Freundlich, Das Turmteleskop der Einsteinstiftung, Berlin 1927.

*** Die Anwendbarkeit des rotierenden Sektors in der photographischen Photometrie wurde durch eine Arbeit von A. E. Weber, Ann. d. Phys. **45**, 801, 1914, nachgewiesen. Vgl. auch F. Goos, ZS. f. Phys. **31**, 229, 1925. Eine Arbeit von H. M. Kellner, ZS. f. wiss. Phot. **24**, 41, 1926, die zu andersartigen Ergebnissen kommt, dürfte einer schärferen Kritik nicht standhalten. Die Ergebnisse einer Untersuchung von R. Davis, Sc. Pap. Bur. of Standards **11**, Nr. 528, 1926, lassen sich auf unsere Anordnung leider nicht anwenden.

Ausschlag des Registrierphotometers als Funktion der Intensität bestimmt. Dann wurde das Spektrum mit Intensität „1“ durchphotometriert und sodann zur Kontrolle die Schwärzungskurve nochmals aufgenommen. Die erhaltenen Meßpunkte wurden auf Logarithmenpapier aufgetragen (die Intensität in logarithmischer, die Ausschläge in linearer Skale) und graphisch interpoliert.

Die Weite des Photometerspaltes, auf den die Platte fünffach vergrößert abgebildet wurde, betrug 0,2 mm*, das Übersetzungsverhältnis des Photometers war 1 : 20. Um die Unabhängigkeit der Ergebnisse von der Weite des Spektrographen- und Photometerspaltes sowie vom Auflösungsvermögen der Apparatur nachzuweisen, wurde die sehr schmale Sr-Linie 4607 mit folgenden Anordnungen aufgenommen:

1. Wie oben beschrieben.

2. Spaltweite des Spektrographen 0,03 mm. Eine nicht ganz einwandfreie Partie des Gitters wurde abgeblendet. Photometer unverändert.

3. Spektrograph wie in 2., jedoch zweiter Ordnung. Photometerspalt $\sim$ 0,09 mm.

Es zeigte sich, daß die Breite der Linie auf allen drei Aufnahmen genau dieselbe war. Die in der Mitte der Linie bleibende Restintensität (vgl. I, § 4) nahm bei Übergang von 1. zu 2. ein wenig ab. 2. und 3. ergaben genau dieselben Werte. Da die übrigen hier betrachteten Linien die Sr-Linie 4607 an Breite erheblich übertreffen, so dürfte die physikalische Realität der nach unserer Methode erhaltenen Resultate sichergestellt sein. Die mittleren Fehler sind etwa 10 %.

Die Dispersion wurde durch Anschluß bekannter Linien an die Rowlandschen Tafeln direkt für die Photometerkurven bestimmt. Sie betrug bei H_α 1 Å = 14,5 mm und nahm nach kürzeren Wellenlängen ($\lambda \sim$ 4000 Å) auf 1 Å = 14,3 mm ab.

Nachtrag: Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit erschien eine Untersuchung von M. Minnaert**, der die im Utrechter physikalischen Laboratorium ausgebildeten Methoden der Intensitätsmessung auf das Sonnenspektrum anwendet und das von H. v. Klüber und Verf. angewandte Verfahren kritisiert. Ich möchte daher auf die strittigen Punkte hier kurz eingehen.

1. Es scheint mir nicht richtig zu sein, die Anwendung des rotierenden Sektors allgemein zu diskreditieren, weil einige unzureichende Untersuchungen darüber vorliegen. Die zitierte Arbeit von A. E. Weber

* H. v. Klüber, l. c. S. 498.
** M. Minnaert, ZS. f. Phys. **45**, 610, 1927.



umfaßt ein so großes Beobachtungsmaterial, daß sie als beweisend anzusehen ist.

2. Die „Geisterkorrektion“ dürfte bei dem benutzten Potsdamer Gitter zu vernachlässigen sein, da seine Geister sehr lichtschwach sind.

3. Der Einfluß der Lichtstreuung in der photographischen Schicht dürfte die sonstigen Meßfehler nicht überschreiten. Man erkennt dies schon daraus, daß die Spektren an der durch eine Spaltblende hervorgerufenen Begrenzung des Spektrums scharf abschneiden. Die Differenzen zwischen Minnaert und den Potsdamer Messungen dürften zum Teil (namentlich bei H_α) in der etwas verschiedenen Festlegung des kontinuierlichen Hintergrundes zu suchen sein. Wie die verbleibenden Differenzen in den „Restintensitäten“ zu erklären sind, ist zurzeit noch nicht sicher. Jedenfalls sieht man aus unseren Figuren, daß sie für unsere weiteren Schlüsse ziemlich belanglos sind. Ohne auf die theoretischen Betrachtungen Minnaerts einzugehen, möchte ich nur erwähnen, daß, soviel ich sehe, die Juliussche Strahlenkrümmung bei unserem Problem keine merkliche Rolle spielt. In experimenteller Hinsicht scheint mir die allgemeine Übereinstimmung zwischen den Resultaten von Minnaert und den hier vorgelegten wesentlicher als die verbleibenden spezielleren Differenzen.

§ 3. Die Prüfung der Theorie. Nach der in § 2 beschriebenen Methode wurden die in Tabelle 1 angegebenen Linien ausphotometriert. (Außerdem die Balmerlinien, auf die wir erst später zu sprechen kommen.)

Um den Vergleich von Theorie und Beobachtung durchführen zu können, müssen wir zunächst noch den Koeffizienten u_1 in (3), der den Helligkeitsabfall des kontinuierlichen Spektrums von der Mitte nach dem Rande der Sonnenscheibe charakterisiert, in Abhängigkeit von der Wellenlänge kennen. Wie schon erwähnt, wurde u_1 aus den Messungen von Abbot bestimmt. Es ergab sich für H_α (λ 6563) $u_1 = 0{,}55$, für NaD (λ 5890 und 5896) $u_1 = 0{,}6$; für die kurzwelligeren Linien kann in (9) mit genügender Genauigkeit der Mittelwert $u_1 = 0{,}78$ gesetzt werden.

Um die Theorie an die Beobachtungen anzuschließen, ist es sodann noch notwendig, in dem Ausdruck (10) für die optische Dicke der Chromosphäre den Faktor $N \cdot H$ festzulegen. (Da wir uns auf Resonanzlinien beschränkt haben, sind die f, wie schon erwähnt, bekannt. Vgl. auch Tabelle 1, Spalte 3.) Dieser Faktor ist aber direkt die Anzahl der über 1 cm² der Sonnenoberfläche lagernden Atome des betreffenden Elementes.

Tabelle 1.

	λ_0 in Å	f	$N \cdot H \cdot 10^{-18}$	Ionisierungsspannung Volt	$\frac{x^+}{x}$ bzw. $\frac{x^{++}}{x^+}$
Na . . .	5889,96 5895,93	$^2/_3$ $^1/_3$	0,026	5,11	$2,46 \cdot 10^{[illegible]}$
Al	3961,54 3944,03	$^2/_3$ $^1/_3$	0,070	5,96	$3,09 \cdot 10^{2}$
Ca^+ . . .	3933,66 3968,46	$^2/_3$ $^1/_3$	23,3	11,86	$2,24 \cdot 10^{-4}$
Sr^+ . . .	4077,71 4215,52	$^2/_3$ $^1/_3$	0,021	10,70	$3,63 \cdot 10^{-3}$
Ba^+ . . .	4554,04 4934,10	$^2/_3$ $^1/_3$	0,004	9,86	$2,69 \cdot 10^{-2}$
Ca . . .	4226,73	2	0,034	6,08	$2,35 \cdot 10^{2}$
Sr	4607,34	2	0,000 11	5,67	$6,31 \cdot 10^{2}$

Ehe wir die dadurch gebotene Möglichkeit einer quantitativen Spektralanalyse weiter verfolgen, wollen wir die Theorie noch genauer mit der Erfahrung vergleichen:

In den Fig. 1, 3 ... 8 geben die Punkte die gemessenen Intensitäten*. Die ausgezogenen Kurven sind die nach (9) und (10) unter

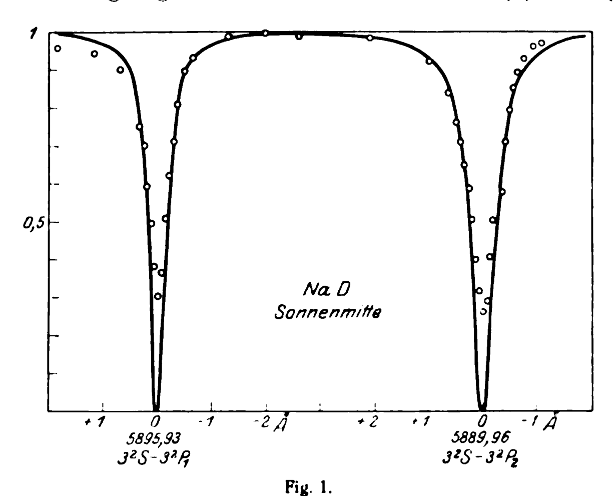


Fig. 1.

Benutzung der in Tabelle 1, vierte Spalte angegebenen passend gewählten $N \cdot H$ berechneten Intensitätskurven. Wie man sieht, ist die Wiedergabe

* Die Intensität des kontinuierlichen Spektrums ist = 1 gesetzt. Bei der Auswertung der Registrierkurven wurde die Intensität des kontinuierlichen Hintergrundes im allgemeinen für den Bereich einer Registrierplatte (etwa 13 Å) als

der „Flügel“ der Linien geradezu frappant. Daß die Intensität in der Mitte der Linien nicht auf Null abnimmt, ist auf kleine Abweichungen* vom „monochromatischen“ Strahlungsgleichgewicht zurückzuführen. Über deren physikalische Ursachen sind weitere Untersuchungen im Gange.

Unsere Formel (9) gibt jedoch nicht nur die Intensitätskurven der Spektrallinien in der Sonnenmitte ($\vartheta = 0$), mit denen wir uns bis jetzt ausschließlich befaßt haben, richtig wieder, sondern enthält auch eine Aussage über die Änderung der Linienform beim Übergang von der Sonnenmitte zum Sonnenrand.

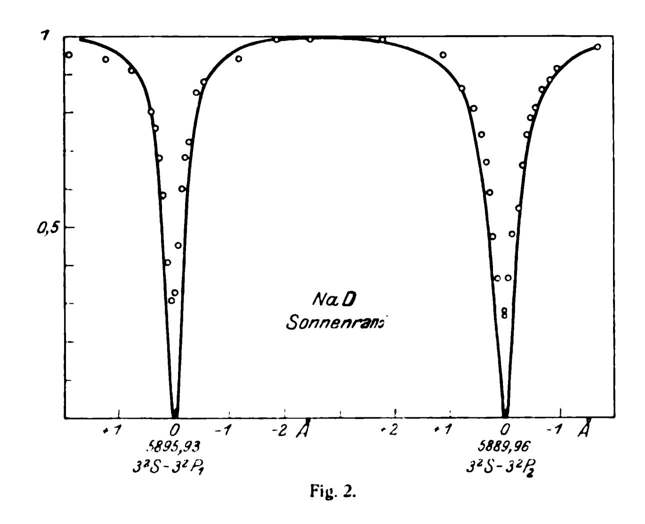


Fig. 2.

Um die Theorie weiter zu prüfen, wurde also die Form der Na*D*-Linien für Sonnenmitte und Rand verglichen. Zu diesem Zweck wurde zunächst in der schon beschriebenen Weise das Spektrum der Sonnenmitte unter Vorschaltung des rotierenden Sektors und dann mit derselben Belichtungszeit auf dieselbe Platte das Spektrum des Sonnenrandes mit radial zur Sonnenoberfläche stehendem Spalt aufgenommen.

Auf diese Weise ist es möglich, das Spektrum in verschiedener Entfernung vom Sonnenrand mit dem der Sonnenmitte quantitativ zu ver-

konstant betrachtet. Eine Ausnahme bildete die Al-Linie 3961,54, die gerade in den „Flügel“ der Ca^+-Linie 3968,46 fällt, und die Ca^+-Linien 3933 und 3968 selbst, die einen Bereich von fast 60 Å überdecken, innerhalb dessen die Helligkeit des kontinuierlichen Spektrums und die Plattenempfindlichkeit nicht völlig konstant bleibt. Schwache störende Linien, die in die Flügel der photometrierten starken Linien fielen, wurden ausgeglättet, was fast ohne Willkür möglich ist.

* Vgl. I, § 4.



gleichen. Der Abstand der benutzten Stelle vom Sonnenrand kann dabei, was sehr wesentlich ist, auf der Platte selbst genau gemessen werden.

Das Ergebnis einer im Abstand 0,0744 Sonnenradien (auf der Platte 4,80 mm) vom Sonnenrand ausgeführten Photometrierung zeigt Fig. 2. Die Helligkeit des kontinuierlichen Spektrums der betreffenden Stelle ist dabei gleich 1 gesetzt. Wie man sieht, ist auch hier die Übereinstimmung von Theorie und Experiment eine vollständige.

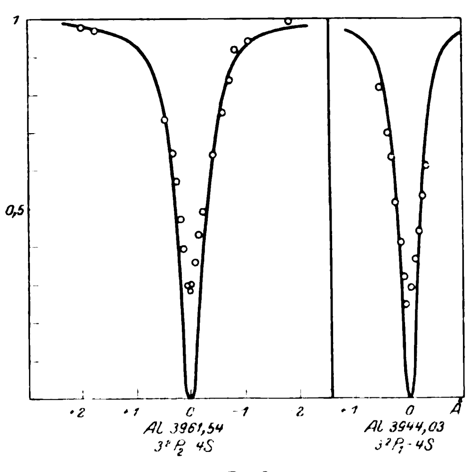


Fig. 3.

Daß die Form der Linien an Mitte und Rand sehr wenig verschieden ist, kann als direkter Beweis der Theorie des Strahlungsgleichgewichts betrachtet werden. Hätte man nämlich in der Sonnenatmosphäre einfach Absorption nach der bekannten Formel

$$J = J_0 e^{-kl} \qquad (11)$$

(J_0 bzw. J = ein- bzw. ausfallende Intensität, k = Absorptionskoeffizient, l = durchlaufene Schichtdicke), so müßten die Linien am Sonnenrande, wo die in der Visierrichtung gemessene Dicke der Sonnenatmosphäre ja viel größer ist als in der Sonnenmitte, erheblich breiter werden.

Bei diesen Messungen wurde nebenbei auch für den zwischen den Na*D*-Linien gelegenen Teil des kontinuierlichen Spektrums das Intensitätsverhältnis zwischen Sonnenmitte und der erwähnten, 0,0744 Sonnenradien vom Rand entfernten Stelle gemessen. Es ergab sich im Mittel aus vier Messungen der Wert $0{,}62 \pm 0{,}04$. Aus den angeführten Messungen von Abbot, die nach einer völlig andersartigen Methode gemacht sind, erhält man durch Interpolation 0,630, d. h. innerhalb der Meßgenauigkeit denselben Wert.

Eine weitere Bestätigung der Theorie bieten die Dubletts von Na, Ca^+ ... Da die Oszillatorenstärken f dieser Linien, wie schon erwähnt, $^1/_3$ und $^2/_3$ sind, müssen sich ihre Breiten (an Stellen gleicher Intensität gemessen) wie $1 : \sqrt{2}$ verhalten. (Vgl. I, S. 800.) Unsere Figuren zeigen, daß diese Forderung tatsächlich exakt erfüllt ist.

§ 4. Astrophysikalische Auswertung der Ergebnisse. In diesem Abschnitt wollen wir aus den in Tabelle 1 angegebenen Zahlen-

werten von $N.H$ einige Folgerungen über die Konstitution der Sonnenatmosphäre ziehen.

Nach der Ionisationsformel von M. N. Saha kann man bekanntlich für ein Atom mit der Ionisierungsspannung I das Verhältnis der neutralen und ionisierten Atome $x : x^+$ (bzw. der ionisierten: zweifach ionisierten usw.) ohne weiteres in Abhängigkeit von der Temperatur T und dem Partialdruck der freien Elektronen P_e berechnen. Es ist nämlich*:

$$\log_{10} \frac{x^+}{x} P_e = -\frac{5036\, I}{T} + 2{,}5 \log_{10} T - 6{,}5. \tag{12}$$

Dabei ist I in Volt, P_e in Atmosphären zu rechnen. Die Zahlenwerte von I sind in Tabelle 1, Spalte 5 angegeben. Nun kennen wir die Temperatur der Sonne aus Strahlungsmessungen zu:

$$T = 5740 \,.\, 2^{-1/4} = 4830^0 \text{ abs.}^{**}.$$

Andererseits kann aus Tabelle 1, Spalte 4 das Verhältnis $\frac{x^+}{x} = \frac{(NH)^+}{(NH)}$ für die Elemente Ca und Sr direkt entnommen werden. (Dabei muß

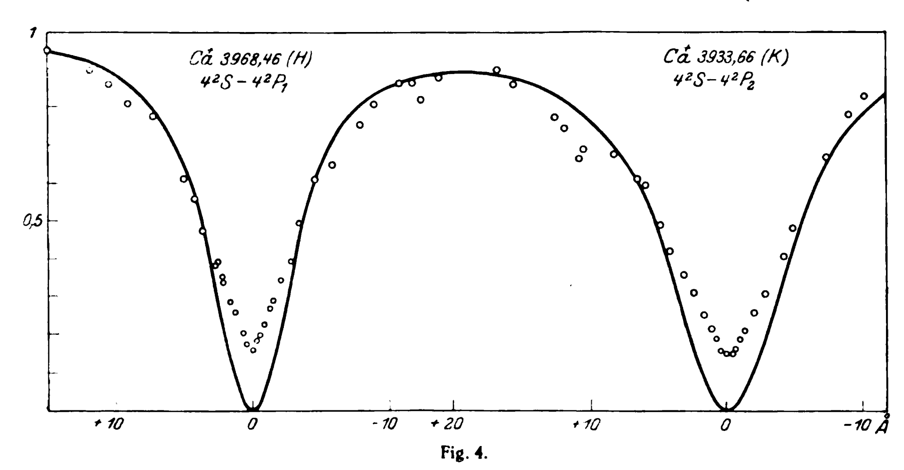


Fig. 4.

allerdings die vereinfachende Annahme gemacht werden, daß die physikalischen Verhältnisse durch die ganze Chromosphäre konstant sind.) Es ist also möglich, den Partialdruck P_e der freien Elektronen in der Chromo-

* Von den statistischen Verbesserungen der Sahaschen Formel sehen wir ab, da die Festlegung der betreffenden statistischen Gewichte noch nicht ganz sicher erscheint. Die dadurch in die Rechnung gebrachte Unsicherheit dürfte einen Faktor 2 nicht übersteigen und ist also vorerst ziemlich belanglos.

** Wegen des bekannten Faktors $2^{-1/4}$ vgl. z. B. A. S. Eddington, The internal constitution of the stars, Cambridge 1926, S. 323.

sphäre nach (12) zu berechnen. **Man erhält für Ca den Wert 3,4 . 10⁻⁷ Atm.** und für Sr 3,3 . 10^{-6} Atm., also zwei nicht sehr verschiedene Zahlen. Daß Sr einen etwas höheren Druck ergibt als Ca, ist ohne weiteres verständlich, da Ca in der Chromosphäre erheblich größere Höhen erreicht als Sr.

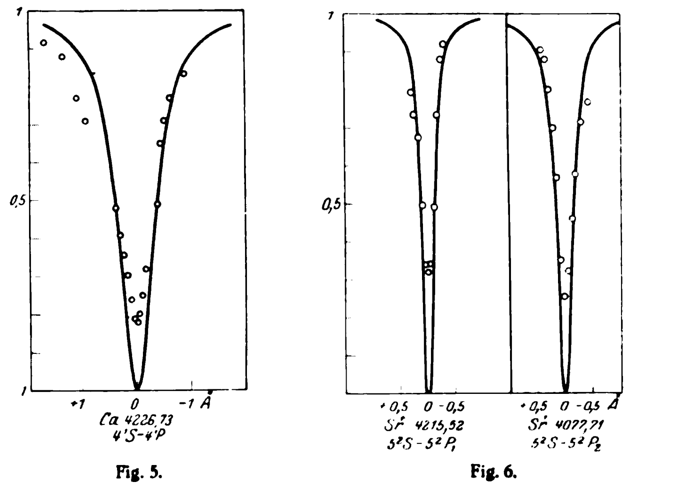


Fig. 5. Fig. 6.

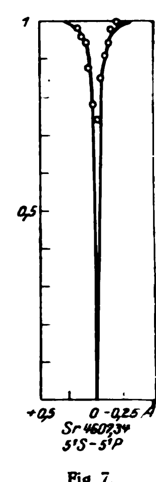


Fig. 7.

Die im vorhergehenden entwickelten Anschauungen geben uns nun vollends die Mittel an die Hand, um eine quantitative Spektralanalyse der Sonne bezüglich der angegebenen Elemente durchzuführen.

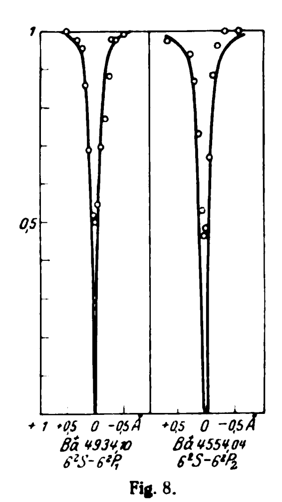


Fig. 8.

Die in Tabelle 1 angegebenen Werte $N . H$ bestimmen die Häufigkeit der betreffenden Ionisationsstufe in der Sonnenatmosphäre. Nun ist aber, wie man schon lange weiß, z. B. Na auf der Sonne größtenteils in Form von Na^+ und nicht von Na vorhanden. Da wir aber Temperatur und Partialdruck der freien Elektronen in der Chromosphäre kennen (im folgenden rechnen wir mit dem Mittelwert von 10^{-6} Atm.), so können wir nach der Saha schen Formel ohne weiteres den Wert $\frac{x^+}{x}$ und damit auch die Gesamtzahl der Na-Atome angeben. In Tabelle 1, Spalte 6 sind nun für die betreffenden Elemente die Zahlenwerte von $\frac{x^+}{x}$ bzw. $\frac{x^{++}}{x^+}$ angegeben. Man sieht, daß Na und Al größtenteils einfach

ionisiert sind. Andererseits erkennt man aber, daß z. B. Ca nicht nur in sehr geringem Umfang zweifach ionisiert ist, sondern ebenso wie Sr und Ba zum weitaus überwiegenden Teil in einfach ionisiertem Zustande vorkommt. Um also die Häufigkeit (so wollen wir die Anzahl der über 1 cm² der Sonnenoberfläche lagernden Atome kurz bezeichnen) der angegebenen Elemente zu berechnen, müssen wir bei Na und Al die Werte $N.H \frac{x^+}{x}$, für Ca, Sr und Ba einfach die $N.H$-Werte der einfach ionisierten Atome benutzen. Die so erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle 2, Spalte 2 zusammengestellt:

Tabelle 2.

	„Häufigkeit" auf der Sonne	Häufigkeit nach C. H. Payne	Höhe in der Chromosphäre cm	Mittlerer Partialdruck in Atm.
Na	64 . 10^{18}	63 . 10^{18}	1 . 10^{8}	42 . 10^{-8}
Al	22	40	1,7	8,6
Ca	23	32	14	1,1
Sr	0,021	0,02	6	0,0023
Ba	0,004	0,005	1	0,0026

Zum Vergleich sind in Spalte 3 die von C. H. Payne* geschätzten Werte angegeben. Diesen liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die durchschnittliche chemische Zusammensetzung aller Sterne dieselbe ist; die Häufigkeit wird dann aus dem erstmaligen Auftreten der Linien des betreffenden Elementes in der Reihe der Spektraltypen erschlossen. Die Übereinstimmung der beiderseitigen Resultate ist überraschend gut und bildet eine starke Stütze der schon verschiedentlich vertretenen Ansicht, daß das Mischungsverhältnis der chemischen Elemente im ganzen Weltall konstant ist. Die physikalische Deutung dieses merkwürdigen Befundes stellt uns vor ein tiefes Rätsel der Kernphysik.

Zum Schluß sind in Tabelle 2 noch die von den angegebenen Elementen in der Chromosphäre erreichten Höhen** H angegeben. Die Kenntnis der Häufigkeit $N \cdot H$ bzw. $N \cdot H \cdot \frac{x^+}{x}$ und der Höhe H gestattet, den mittleren Partialdruck des betreffenden Elementes in der Sonnen-

* C. H. Payne, Stellar Atmospheres, Cambridge (Mass.) 1925, Tabelle 28. Um die von Payne gefundenen relativen Häufigkeiten mit den vom Verf. erhaltenen Zahlen vergleichen zu können, wurden erstere mit einem Faktor 2 . 10^{14} multipliziert.

** Nach S. A. Mitchell, Astrophys. Journ. 38, 407, 1913.

atmosphäre zu berechnen*. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 2, Spalte 4 angegeben. Wie zu erwarten, sind die größeren Werte von der Größenordnung des Partialdruckes der freien Elektronen, da die angegebenen Elemente ja zum überwiegenden Teil einfach ionisiert sind.

§ 5. Die Wasserstofflinien. Ein besonders merkwürdiges Resultat ergab die Untersuchung der Wasserstofflinien H_α, H_β, H_γ und H_δ. Die Intensitätskurve von H_α (Fig. 9) läßt sich noch ziemlich gut durch die Strahlungsdämpfungskurve** darstellen. Die kleine Asymmetrie

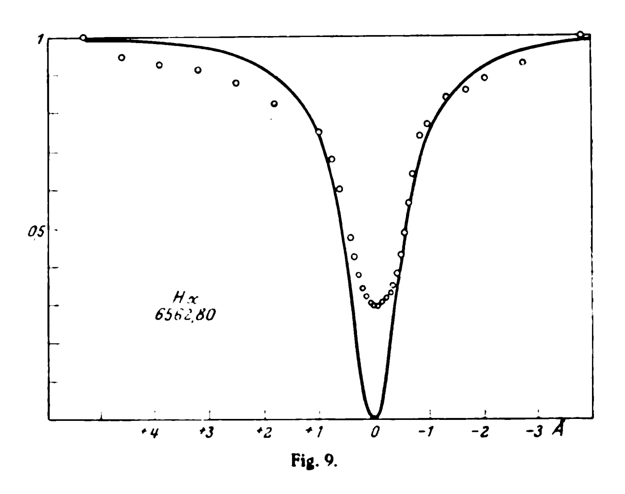


Fig. 9.

ihrer Flügel kann möglicherweise noch auf schwache störende Linien zurückgeführt werden.

Geht man nun zu den höheren Seriengliedern H_β, H_γ und H_δ über, so zeigt sich, daß diese auch nicht annähernd durch unsere Theorie dargestellt werden können. (Vgl. Fig. 10 bis 12.) Ihre Intensitätskurve nähert sich vielmehr einer Y-artigen Form. Versucht man trotzdem, wie es in unseren Figuren geschehen ist, die Beobachtungen an die Theorie

* Hierauf machte mich Herr Professor Bottlinger-Neubabelsberg freundlich aufmerksam.

** Daß die Annahme „monochromatischen“ Strahlungsgleichgewichtes auch für „penultimate lines“, wie die Balmerlinien, näherungsweise erfüllt sein dürfte, geht schon aus folgendem hervor: Hätte man streng thermodynamisches Gleichgewicht, so wären die Absorptions- und Emissionsprozesse für jede bestimmte Frequenz gleich häufig, wie aus der Einsteinschen Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes direkt hervorgeht. Da die Verhältnisse in der Sonnenchromosphäre vom thermodynamischen Gleichgewicht nicht sehr abweichen, so wird auch unsere Behauptung näherungsweise erfüllt sein.

anzuschließen, so stößt man auf neue Widersprüche. Man erhält nämlich die in Tabelle 3, Spalte 2 angegebenen Werte von $N.H.f$.

Tabelle 3.

	$N.H.f.10^{-18}$	$f_{\text{theoret.}}$ nach Sugiura
H_α	0,070	0,64
H_β	0,051	0,12
H_γ	0,064	0,045
H_δ	0,072	0,022

Da alle Balmerlinien von demselben Atomzustand ausgehen, muß $N.H$ für alle denselben Wert haben, man kann also die Verhältnisse ihrer f ermitteln. Man erhält so (f_{H_α} willkürlich $= 1$ gesetzt):

$$H_\alpha : H_\beta : H_\gamma : H_\delta,$$
$$f \sim 1 : 0{,}73 : 0{,}91 : 1{,}0.$$

Andererseits kann man die f für die Wasserstofflinien nach der Quantenmechanik berechnen* und erhält folgende Verhältnisse:

$$H_\alpha : H_\beta : H_\gamma : H_\delta,$$
$$f \sim 1 : 0{,}19 : 0{,}07 : 0{,}03.$$

Wie man sieht, sind die „astrophysikalischen" f der höheren Serienglieder viel zu groß, die Linien also zu breit.

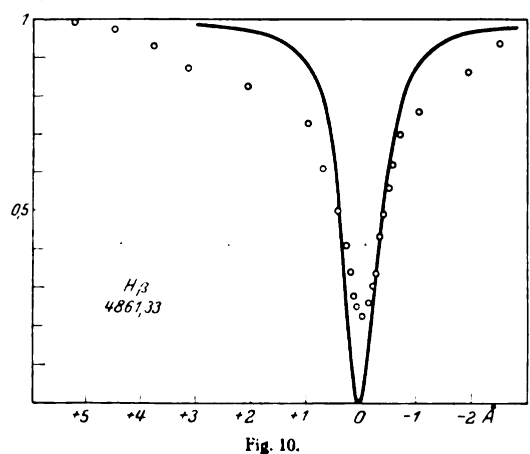


Fig. 10.

Dieses Verhalten der Wasserstofflinien ist nun sehr verständlich; sie sind nämlich gegen elektrische Störungen (Starkeffekt) und Beeinflussung

* Y. Sugiura, Journ. de phys. (6) 8, 113, 1927.

durch Nachbaratome bzw. -elektronen äußerst empfindlich, und zwar wächst die Empfindlichkeit in der Reihe H_α, H_β, H_γ, H_δ stark an*. Wir können also das beobachtete Verhalten der Wasserstofflinien dahin interpretieren, daß die elektrischen Störungen durch Nachbaratome** so stark sind, daß zwar H_α noch kaum merklich, die höheren Serienglieder dagegen schon stark beeinflußt werden.

Nehmen wir an, daß die Breite von H_α noch im wesentlichen durch Strahlungsdämpfung bestimmt ist, so können wir mit Hilfe des „quanten-

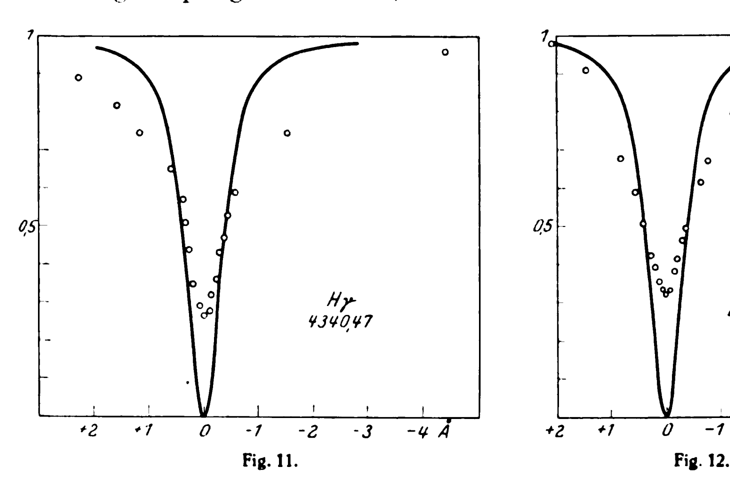


Fig. 11. Fig. 12.

theoretischen“ $f_{H_\alpha} = 0{,}64$ zunächst die Häufigkeit der im zweiquantigen Zustand befindlichen H-Atome berechnen. Es ergibt sich:

$$N_2 \,.\, H = 0{,}011 \,.\, 10^{18}.$$

Setzen wir die Anzahl der im Grundzustand befindlichen Atome gleich $N_1 \,.\, H$, so ist im thermischen Gleichgewicht

$$N_2 \cdot H = N_1 H \cdot \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \cdot \tag{13}$$

Dabei sind g_1 und g_2 die statistischen Gewichte des ein- bzw. zweiquantigen Zustandes, ν bedeutet die Anregungsfrequenz des zweiquantigen Zustandes. Man findet

$$N_1 H = 0{,}011 \,.\, 10^{18} \cdot \frac{1}{4} e^{24,4} \sim 10^{26}.$$

* Vgl. die für gleiche Feldstärke gezeichneten Aufspaltungsfiguren bei A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Braunschweig 1924, S. 373.

** Eine Abschätzung von H. N. Russell und J. Q. Stewart, Astrophys. Journ. 59, 197, 1924, ist in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit unserem Befund. Vgl. auch A. S. Eddington, l. c. S. 354 u. 355.

Wasserstoff wäre also z. B. etwa $5 \cdot 10^6$ mal häufiger als Ca. C. H. Payne (l. c.) findet ebenfalls $\sim 10^6$. Diese zunächst sinnlos erscheinende Häufigkeit von Wasserstoff findet teilweise ihre Erklärung in einer Bemerkung von S. Rosseland*, die zeigt, daß bei Berücksichtigung der elektrostatischen Kräfte im Aufbau eines Sternes sich Wasserstoff tatsächlich an der Oberfläche anhäufen muß, während sich die schwereren Elemente durch den ganzen Stern ziemlich gleichmäßig verteilen.

Nimmt man die Höhe der Wasserstoffchromosphäre zu 8000 km $= 8 \cdot 10^8$ cm an, so ergibt sich ein mittlerer Wasserstoffpartialdruck von

$$0{,}08 \text{ Atm.} = 60 \text{ mm Hg}. \tag{14}$$

Die für stellare Verhältnisse außerordentliche Höhe dieses Druckes dürfte kaum reell sein. Offenbar ist die Anwendung des Boltzmannfaktors in (13) wegen irgendwelcher anomaler Anregungsverhältnisse nicht statthaft.

Die Beobachtung, daß H_α noch ziemlich ungestört ist, während die folgenden Balmerlinien schon merkliche Druckverbreiterung zeigen, gibt übrigens nachträglich eine weitere Begründung unserer Annahme, daß die Breiten der Fraunhoferschen Linien mit Ausnahme der höheren Glieder der Balmerserie nicht durch Druckeffekte hervorgerufen werden. Die Empfindlichkeit der Terme komplizierterer Atome gegen elektrische Felder und Druck ist nämlich, wie man aus terrestrischen Versuchen weiß, um Größenordnungen geringer als die der Wasserstofflinien.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, Herrn Professor E. F. Freundlich, Herrn Dr. H. v. Klüber und allen Mitarbeitern des Einsteinturmes für mannigfache Förderung dieser Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen. Der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft bin ich für die Gewährung eines Stipendiums zu großem Dank verpflichtet.

München, Institut für theoretische Physik.

* S. Rosseland, Monthly Notices **85**, 541, 1925. Vgl. auch E. F. Freundlich, Erg. d. exakt. Naturwiss. **6**, 35, Berlin 1927.



(Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung.)

Über das Emissionsspektrum des Sonnenrandes.

Von **Albrecht Unsöld** in München.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Dezember 1927.)

Die Theorie des Strahlungsgleichgewichtes wird auf die Sonnenchromosphäre angewandt. Die Ergebnisse werden mit Beobachtungen von Hale, Adams und Verfasser verglichen.

Einleitung: Wenn man den Sonnenrand im Spektroskop mit senkrecht zur Sonnenoberfläche stehendem Spalt beobachtet, so sieht man bekanntlich, daß außerhalb der Photosphäre die Absorptionslinien des gewöhnlichen Sonnenspektrums in Emission übergehen.

In der Literatur begegnet man überall der Behauptung, die Emissionslinie schließe unten direkt an die Absorption an und werde in höheren Schichten schmäler. Als Erklärung wird Druckeffekt herangezogen, der in den unteren, dichten Schichten stärker sei, als in den oberen, dünnen Lagen. Daß diese Angaben theoretisch unrichtig sind, ist nach den heutigen Anschauungen über den Bau der Sonnenatmosphäre ohne weiteres klar; aber auch die beschriebene Beobachtung über die Struktur der Emissionslinie ist, wie wir zeigen werden, nur auf Benutzung unzureichender Apparaturen zurückzuführen.

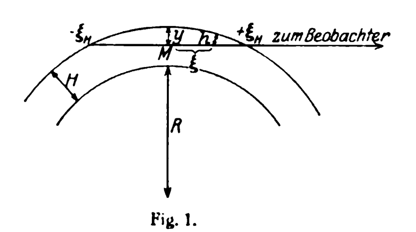


Fig. 1.

Im folgenden werden wir das Problem zunächst auf Grund der Theorie des Strahlungsgleichgewichtes theoretisch untersuchen. Ein zweiter Abschnitt soll dann über die Ergebnisse der Beobachtungen berichten.

§ 1. Theoretische Behandlung des Emissionsspektrums. Während es zur quantitativen Erklärung des Absorptionsspektrums der Sonne hinreicht, die Sonnenatmosphäre als eben geschichtet anzusehen, muß man bei der Behandlung des Sonnenrandes zum Kugelproblem übergehen.

Der Radius der Photosphäre sei R (siehe Fig. 1); die Gesamthöhe der Chromosphäre gleich H. Deren Dichte betrachteten wir zur Ver-

einfachung als konstant. Ihr Streuungskoeffizient in der Nähe einer Linie der Wellenlänge λ_0 ist dann*:

$$s = \frac{2\pi e^4 \lambda_0^2 N f}{3 m^2 c^4 (\lambda - \lambda_0)^2}. \tag{1}$$

Wir berechnen nun die Länge eines im Abstand y von der äußeren Grenze der Chromosphäre tangential verlaufenden Sehstrahles ($-\xi_H$ bis $+\xi_H$ in Fig. 1). Der durch die Koordinate $\xi = MP$ (siehe Fig. 1) charakterisierte Punkt P habe von der äußeren Begrenzung der Chromosphäre den Abstand h. Dann ist

$$\xi^2 = (R + H - h)^2 - (R + H - y)^2.$$

Da R die anderen Größen erheblich übertrifft, erhält man daraus mit genügender Genauigkeit:

$$h = y - \frac{\xi^2}{2R}. \tag{2}$$

Nun weiß man aus der Theorie des Strahlungsgleichgewichtes, daß die Ergiebigkeit einer Sternatmosphäre der Dicke H in der Tiefe h gegeben ist durch**:

$$J = J_0 \frac{1 + \frac{3}{2} s h}{1 + s H}. \tag{3}$$

J_0 ist dabei näherungsweise die Intensität des am Sonnenrand beobachteten kontinuierlichen Spektrums***.

Die beobachtbare Helligkeit I des Randspektrums ist nun gegeben durch das von $-\xi_H$ bis $+\xi_H$ erstreckte Integral über $I(\xi)\, e^{-s(\xi_H - \xi)}$. Der zweite Faktor trägt dabei der Schwächung des Strahles in der bis zum Austritt aus der Chromosphäre durchlaufenen Schicht Rechnung****. Man erhält also:

$$I = \int_0^{\xi_H = \sqrt{2Ry}} J(\xi) \left\{ e^{-s(\xi_H - \xi)} + e^{-s(\xi_H + \xi)} \right\} s\, d\xi.$$

* Wegen der Bezeichnungen vgl. die vorhergehende Abhandlung S. 765 (im folgenden als A zitiert) Gleichung 10.

** Vgl. E. A. Milne; Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **223**, 201, 1922 und A. Gleichung (4) ff. Daß wir in unserem Kugelproblem die Ergiebigkeit vom ebenen Fall übernehmen, dürfte wegen $R \gg H$ wohl eine ausreichende Approximation sein. Im Nenner von (3) hätte streng genommen statt $s \cdot H$ eine komplizierte Funktion $\varphi(sH)$ [vgl. A. Gleichung (6)] zu stehen. Wie jedoch Milne l. c. zeigt, kann sie namentlich für kleine $s \cdot H$, auf die es im folgenden besonders ankommt, mit großer Genauigkeit durch $s \cdot H$ approximiert werden.

*** Wenn man den Anwendungsbereich des ebenen Problems bis zum Sonnenrande ausdehnt.

**** Vgl. auch A. S. Eddington, The internal constitution of the stars, S. 323.



Setzt man in diese Formel für J den Ausdruck (3) ein, wobei h durch (2) als Funktion von ξ dargestellt wird, so ergibt sich

$$I = \frac{J_0}{1 + sH} e^{-s\sqrt{2Ry}} \int_{\xi=0}^{\xi_H = \sqrt{2Ry}} \left\{1 + \frac{3}{2} s y - \frac{3s}{4R} \xi^2\right\} \left\{e^{s\xi} + e^{-s\xi}\right\} s\, d\xi. \quad (4)$$

$\xi_H = \sqrt{2Ry}$ ist dabei der Wert von ξ, bei dem der Sehstrahl in die Chromosphäre eintritt bzw. sie verläßt.

Das Integral (4) läßt sich durch partielle Integration ohne weiteres auf die bekannten Integrale der Hyperbelfunktionen * zurückführen und ergibt schließlich:

$$I = \frac{J_0}{1 + sH} \left\{\left(1 - \frac{3}{2Rs} + 3\sqrt{\frac{y}{2R}}\right) - e^{-2s\sqrt{2Ry}}\left(1 - \frac{3}{2Rs} - 3\sqrt{\frac{y}{2R}}\right)\right\}. \quad (5)$$

Durch diese Formel ist die am Sonnenrand beobachtete Intensität in Abhängigkeit von Höhe und Streuungskoeffizient der Chromosphäre einerseits und vom Abstand der Visierlinie vom Sonnenrand andererseits bestimmt.

§ 2. Vergleich mit den Beobachtungen. Um ein Bild von der durch (5) beschriebenen Intensitätsverteilung zu erhalten, wenden wir sie auf die Wasserstofflinie H_α an. Wir benutzen dabei folgende Zahlenwerte:

$$\begin{aligned} \text{Sonnenradius } R &= 7 \,.\, 10^{10} \text{ cm} \\ \text{Höhe der Wasserstoffchromosphäre** } H &= 8 \,.\, 10^{8} \text{ cm}. \end{aligned} \quad (6)$$

Den Streuungskoeffizienten s (Gleichung 1) kann man aus der Breite der H_α-Absorptionslinie bestimmen *** und erhält so

$$s = \frac{6 \,.\, 25 \,.\, 10^{-10}}{(\lambda - \lambda_0)^2}, \quad (7)$$

wobei $\lambda_0 = 6562{,}80$ Å die Wellenlänge von H_α, λ aber die Wellenlänge bedeutet, in deren Licht gerade beobachtet wird. [λ und λ_0 sind in Gleichung (7) in Å zu messen.]

In Fig. 2 (oberer Teil) haben wir nun unter Zugrundelegung dieser Zahlenwerte nach Gleichung (5) die Kurven gleicher Helligkeit des Bildes konstruiert, das man erhält, wenn man die Wasserstoffchromosphäre mit senkrecht zum Sonnenrand gestellten Spalt spektroskopisch beobachtet. (Die an die Kurven geschriebenen Zahlen geben die Helligkeit bezogen auf $J_0 = 1$.)

* E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln, Leipzig 1909, S. 12.

** Nach S. A. Mitchell, Astrophys. Journ. 38, 407, 1913.

*** Vgl. A. Die dort am Schluß von § 5 erwähnte Schwierigkeit spielt hier keine Rolle, da es für uns jetzt nur auf die direkt aus der Erfahrung ermittelte Häufigkeit der im zweiquantigen Zustand befindlichen Wasserstoffatome ankommt.

Als Abszissen sind die Wellenlängendifferenzen $\lambda - \lambda_0$ in Å aufgetragen, als Ordinaten die Höhen $H - y$ über der Photosphäre in Kilometer. Zum Vergleich sind darunter die entsprechenden Isophoten für das Absorptionsspektrum des Sonnenrandes aufgezeichnet *. Man muß also, wie aus der Figur direkt hervorgeht, zu beiden Seiten der Absorptionslinie je eine helle Emission beobachten, während die Linienmitte entgegen älteren Behauptungen auch im Spektrum der Chromosphäre dunkel bleibt.

Um diese Folgerungen der Theorie zu prüfen, wurden im Oktober 1927 am Turmteleskop der Einstein-Stiftung in Potsdam Aufnahmen des Chromosphärenspektrums gemacht.

Es wurde ein Sonnenbild von 13 cm Durchmesser auf dem Spalt des großen Gitterspektrographen ** entworfen, und zwar so, daß die Sonnen-

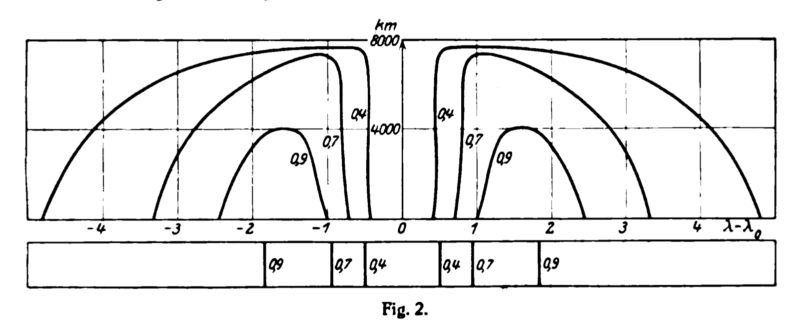


Fig. 2.

oberfläche den Spalt senkrecht schnitt. Die Aufnahmen wurden in erster Ordnung (Dispersion $\sim$ 1,4 Å/mm) mit panchromatischen Agfaplatten gemacht. Als Entwickler diente Agfa Rodinal 1:20. Fig. 3 zeigt eine etwa fünffache Vergrößerung *** (auf Agfa „Kontrast“-Platte) einer derartigen Aufnahme.

Die beigezeichneten Skalen geben die Wellenlängendifferenzen und die Höhe, um den Vergleich mit der theoretischen Fig. 2 zu ermöglichen. Die untere Begrenzung des Spektrums in Fig. 3 ist durch eine Spaltblende erzeugt. Der Vergleich der Chromosphäre (oben) mit diesem künstlichen Rand (unten) zeigt klar, daß die beschriebenen „Schwänzchen“ nicht durch photographische Effekte vorgetäuscht sein können. Übrigens ergaben auch

* Dabei wurde der Einfachheit wegen mit der für das ebene Problem abgeleiteten Formel [A. Gleichung (9)] gerechnet. Die Abweichungen vom Kugelproblem dürften für das Absorptionsspektrum ziemlich gering sein.

** Beschreibung vgl. E. F. Freundlich, Das Turmteleskop der Einstein-Stiftung, Berlin 1927.

*** Für deren Anfertigung möchte ich Herrn Werkmeister Hermann vom astrophysikalischen Observatorium auch hier herzlich danken.

visuelle Beobachtungen von Herrn Prof. Freundlich und Verfasser genau dasselbe Bild wie die photographischen Aufnahmen.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung eine vollständige, sofern man von der noch nicht ganz erklärten in der Linienmitte übrigbleibenden Restintensität absieht, die hier wie im Absorptionsspektrum auftritt. Durch zahlreiche Aufnahmen, die an ver-

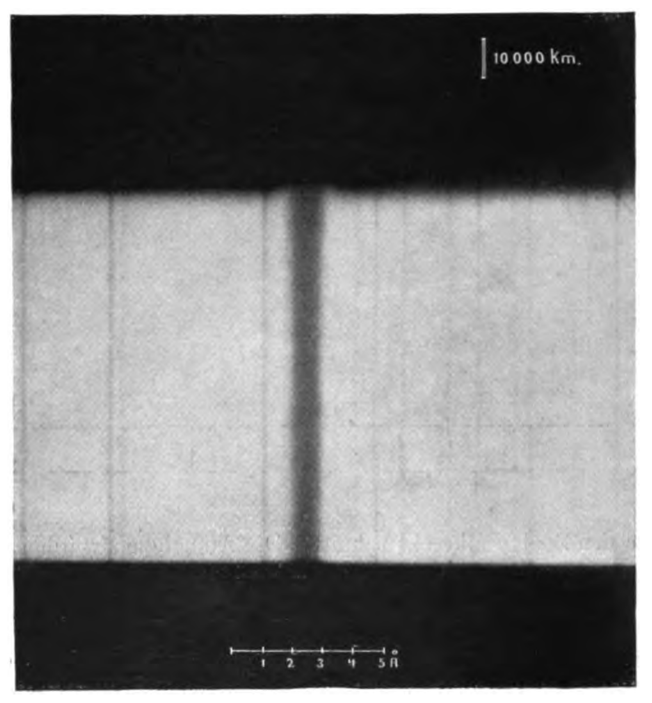


Fig. 3.

schiedenen Stellen des Sonnenrandes und an verschiedenen Tagen gemacht wurden, konnte Verfasser nachweisen, daß die beschriebene Erscheinung durchaus dem „normalen“ Sonnenrande zuzuordnen ist und nicht etwa von Protuberanzen oder Fackeln herrührt. Die in der Einleitung erwähnten irrtümlichen älteren Beobachtungen dürften wohl darauf zurückzuführen sein, daß bei geringem Auflösungsvermögen des Spektroskops die beiden Emissions-„Schwänzchen“ nicht mehr getrennt werden können.

Eine weitere Prüfung unserer Theorie gestatten weiterhin ältere Beobachtungen von G. E. Hale und W. S. Adams*.

* G. E. Hale und W. S. Adams, Astrophys. Journ. **30**, 222, 1909.

Beobachtet man das Chromosphärenspektrum nicht mit radialem, sondern mit tangentialem Spalt, so photographiert man sozusagen einen Querschnitt durch die Isophoten von Fig. 1. Die Intensität hat dann zu beiden Seiten der eigentlichen Lage der Linie (λ_0) ein Maximum, d. h. die Linie zeigt Selbstumkehr*. Man überlegt sich leicht, daß bei gleichem y und H der Abstand der beiden „Komponenten" einer Linie proportional $\sqrt{Nf}$ sein muß, wo N die Anzahl der betreffenden Atome pro cm^3 und f die „Oszillatorenstärke" der betreffenden Linie bedeutet. In dem Ausdruck (1) für den Streuungskoeffizienten kommt nämlich nur die Kombination $\frac{Nf}{(\lambda - \lambda_0)^2}$ vor und dies enthält eben unsere Behauptung. Andererseits ist aber die Breite der Absorptionslinien im Sonnenspektrum cet. par. proportional $\sqrt{Nf}$; d. h. die „Aufspaltung" der Selbstumkehr im Emissionsspektrum der Chromosphäre ist proportional der Breite der entsprechenden Absorptionslinie. Änderungen in y und H, deren Wirkung sich wegen der Kompliziertheit der Formel (5) allgemein schwer übersehen läßt, dürften diesen Schluß wenig modifizieren. Bei H_α jedenfalls ist nach Fig. 1 die „Aufspaltung" der Selbstumkehr von y nur sehr wenig abhängig. Unsere Überlegungen erfahren eine völlige Bestätigung (zum mindesten in qualitativer Beziehung) durch die schon erwähnte Arbeit von G. E. Hale und W. S. Adams. Diese stellten tatsächlich fest, daß bei Anwendung genügender Dispersion alle stärkeren Linien im Emissionsspektrum der Chromosphäre Selbstumkehr zeigen. Zum Beispiel sind in dem Wellenlängengebiet λ 4491,45 bis 4584,11 Å sämtliche Linien, deren Intensität i in der Rowlandschen Skale $\geqq 5$ ist, in zwei Komponenten aufgespalten. Für $2 \leqq i \leqq 4$ ist noch die Hälfte der Linien selbstumgekehrt und die noch schwächeren Linien sind meist einfach. Wenn die schwachen Linien nicht in Selbstumkehr beobachtet werden, so heißt dies natürlich nur, daß die Weite ihrer Aufspaltung das Auflösungsvermögen des Spektrographen unterschreitet.

Eine eingehendere Beobachtung der hier beschriebenen Erscheinungen ist für kommenden Sommer vorgesehen und verspricht weitere interessante Ergebnisse über den Aufbau und die Zusammensetzung der Chromosphäre.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. E. F. Freundlich-Potsdam für sein dauerndes Interesse an dieser Arbeit herzlich danken. Der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft möchte ich für die Gewährung eines Stipendiums meinen besten Dank aussprechen.

* Damit dürfte übrigens zum erstenmal ein Fall von Selbstumkehr gefunden sein, der einer quantitativen Behandlung fähig ist.



Über die Sättigung des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen.

Von **Werner Flechsig** in Göttingen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1927.)

Die Arbeit bringt einen weiteren experimentellen Beweis dafür, daß man die lichtelektrische Leitung in allen Kristallen einheitlich behandeln kann, gleichgültig, welche Art optischer Absorptionsprozesse die im lichtelektrischen Primärstrom beobachteten Elektronen liefert.

§ 1. Aufgabe. In ihren Untersuchungen über lichtelektrisch leitende Kristalle haben Gudden und Pohl zunächst zwei Gruppen unterschieden *:

1. Kristalle hoher Lichtbrechung (etwa $n > 2$), bei denen die wirksame Lichtabsorption im Grundmaterial stattfindet. (Beispiele **: ZnS, Diamant, TlCl, Selen).

2. Kristalle niedriger Lichtbrechung, die erst durch bestimmte Fremdfärbungen zu lichtelektrischen Leitern werden. (Beispiele: Alkalihalogenidphoshore ***, u. a. „gelbes“ Steinsalz).

Im Laufe der Zeit ist es dann Gudden und Pohl schrittweise gelungen, die Beobachtungen in beiden Kristallgruppen weitgehend einheitlich zusammenzufassen. Insbesondere konnten sie in beiden Fällen **** die charakteristischen Erscheinungen des lichtelektrischen Primärstromes nachweisen: die trägheitslose Abwanderung der vom Licht abgespaltenen Elektronen („negativer Primärstromanteil“) und ihren Ersatz durch Wärmebewegung oder Einwirkung „langwelligen“ Lichtes („positiver Primärstromanteil“).

Schließlich verblieb als letzter noch der folgende Unterschied:

Bei der ersten Gruppe, den Kristallen hoher Lichtbrechung, ließ sich der lichtelektrische Primärstrom mit wachsender Spannung sättigen †. Gudden und Pohl deuteten diesen Sättigungsstrom dahin, daß bei genügend hohen elektrischen Feldstärken sämtliche im Kristallinnern durch absorbierte Lichtquanten frei gemachten Elektronen die Elektroden erreichen. Eine starke Stütze ihrer Auffassung war die Tatsache, daß sie

* B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **16**, 170, 1923.
** Vgl. B. Gudden und R. Pohl, ebenda **16**, 42, 1923.
*** Vgl. R. Pohl und E. Rupp, Ann. Phys. (4) **81**, 1161, 1926.
**** Zum Beispiel B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **35**, 243, § 6, 1925.
† B. Gudden und R. Pohl, ebenda **6**, 248, 1921.



im Grenzfall für jedes absorbierte Lichtquant ein Elektron, also, kurz gesagt, das Quantenäquivalent nachweisen konnten *.

Bei den Kristallen der zweiten Gruppe hingegen gab es keine Andeutung einer Sättigungsspannung. Alle Beobachter fanden übereinstimmend die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes **, und zwar zuletzt im gelben Steinsalz sogar noch bei einer Feldstärke von 73000 Volt/cm ***. Dabei durchliefen die Elektronen keineswegs die ganze Kristalldicke. Ihr Hängenbleiben nach kurzer Laufstrecke konnte von Gudden und Pohl **** sowie in meiner Dissertation † direkt nachgewiesen werden. Ein Vergleich der Elektronenausbeute mit dem Quantenäquivalent ließ die Größe dieser Laufstrecke abschätzen. Sie ergab sich bei 2000 Volt/cm zu etwa 0,3 μ ††.

In der vorliegenden Arbeit gelingt es nun, die lang gesuchten Sättigungsströme auch für einen Kristall mit Fremdfärbung einwandfrei nachzuweisen und damit den letzten wesentlichen Unterschied in den Primärstromerscheinungen zwischen beiden Kristallgruppen zu beseitigen.

Der Weg, der zum Ziele führte, war kurz der folgende. Gudden und Pohl hatten geschwankt, welche physikalische Bedeutung der Sättigungsspannung bzw. Sättigungsfeldstärke zuzuschreiben sei †††. Sie hatten es offen gelassen, ob das elektrische Feld beim Entweichen des Elektrons aus dem Mutteratom oder bei seiner Weiterführung durch den Gitterbau die entscheidende Rolle spielt. Im Sinne dieser zweiten Möglichkeit heißt es in der genannten Dissertation von Frum: „Wahrscheinlich legen die Elektronen im elektrischen Felde einen mittleren Verschiebungsweg zurück, bis sie an Spalten oder Inhomogenitäten hängen bleiben. Der mittlere Verschiebungsweg wächst vielleicht proportional mit der wirkenden Feldstärke, woraus sich das Ohmsche Gesetz ableiten würde. Im Grenzfall, wo der Verschiebungsweg gleich der Kristalldicke würde, müßte man freilich Sättigung erhalten."

* B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **17**, 331, 1923.

** W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. (4) **64**, 1, 1921, Feldstärke bis 4600 Volt/cm; J. Bingel, Göttinger Dissertation, ZS. f. Phys. **21**, 229, 1924, Feldstärke bis $5 \cdot 10^4$ Volt/cm.

*** Alex. Frum, Göttinger Dissertation, 1925. Dietrichsche Universitätsdruckerei.

**** B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **31**, 651, § 6, 1925.

† W. Flechsig, ebenda **33**, 372, 1925.

†† Dissertation von J. Bingel, § 8; Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **32**, 103, 1925.

††† Vgl. den zusammenfassenden Bericht von B. Gudden in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaft". Berlin, J. Springer, 1924.



Diese Auffassung führt zu einer einfachen Folgerung: Legt, wie oben erwähnt, im gelben Steinsalz ein Elektron in einem Felde von 2000 Volt/cm nur einen Weg von 0,3 μ zurück, so ist bei einer 1 mm dicken Steinsalzplatte eine Sättigungsspannung von 600000 Volt zu erwarten. Diese Spannung ist um einige Größenordnungen höher als die von Gudden und Pohl für die Kristalle mit hohem Brechungsindex benötigte. Ihre Herstellung stößt auf zunächst nicht überwindbare technische Schwierigkeiten. Nun folgt aber weiter aus obiger Auffassung, daß die Abhängigkeit der Sättigungsspannung von der Kristalldicke eine quadratische sein muß. Denn es ändert sich bei festgehaltener Spannung sowohl die Feldstärke mit der Dicke wie auch der von den Elektronen zurückzulegende Weg. Infolgedessen war zu hoffen, daß für eine Steinsalzplatte von 0,1 mm Dicke eine Spannung von 6000 Volt zur Sättigung ausreichte. Diese Überlegung hat sich in der Hauptsache als richtig erwiesen. Das wird nun in den nächsten Paragraphen näher ausgeführt.

§ 2. Herstellung geeigneter Kristalle und Anbringung der Elektroden. Zunächst scheint es fraglich, ob man den Kristallen Feldstärken von 600000 Volt/cm zumuten kann, ohne Durchschlag, Sekundärstrom oder andere störende Effekte zu erhalten. Eine von mir durchgeführte Ausdehnung der Gyulaischen Ausbeutemessungen* auf schwach verfärbte Kristalle läßt die Tatsachen günstiger erscheinen, da sich hieraus auf eine Abhängigkeit der Elektronenwege von dem Grade der Röntgenverfärbung schließen läßt. Es ist bei nur kurz dauernder Röntgenbestrahlung etwa eine Verfünffachung der Wegstrecken gegenüber den von Gyulai bei länger bestrahlten Kristallen gemessenen zu erwarten, d. h. bereits bei 1200 Volt Sättigung. Hiermit ist man von den von Frum benutzten Feldstärken nicht weit entfernt und darf hoffen, bei geringen Schichtdicken wenigstens eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz zu erreichen.

Die Umgehung praktisch unmöglicher Feldstärken ist nun aber, wie wir gesehen haben, an die Herstellung zur Leitfähigkeitsmessung brauchbarer Kristallplättchen von etwa $^1/_{10}$ mm Stärke gebunden. Damit erscheinen neue Schwierigkeiten: 1. die Herstellung so dünner Platten aus dem sehr zerbrechlichen Steinsalz; 2. die Anbringung guter Elektroden; 3. die ausreichende Isolation.

Ich will hier nicht über die sehr langwierigen Vorversuche berichten, vielmehr jetzt das Verfahren angeben, das schließlich zum Ziele führte.

---

* Z. Gyulai, l. c.

1. Bei Anwendung eines einfachen Kunstgriffes gelingt es sehr leicht, die notwendigen dünnen Plättchen bis nahe $^{1}/_{10}$ mm Dicke herzustellen. Mit der dünnen Klinge eines Rasierapparates wird ein Steinsalzkristall möglichst genau in zwei gleiche Teile gespalten, einer dieser Teile wird ebenso behandelt und so fort, bis die erhaltenen Einzelstücke schließlich dünn genug sind*. Es konnten in dieser Weise ohne große Mühe Stücke von etwa 10 . 20 . 0,15 mm erzeugt werden. Damit war die Hauptschwierigkeit der Arbeit gelöst.

2. Zur Anbringung der Elektroden wurden die ausgesuchten Stücke mit frischen unberührten Spaltflächen (Pinzette, Gummifinger), um anhaftendes und eingeschlossenes Wasser zum größten Teil zu beseitigen, längere Zeit etwa auf 300° C erhitzt und direkt danach im Hochvakuum mit Atomstrahlen eben undurchsichtig versilbert. Die Anbringung solcher Silberelektroden nahm ich auf Anraten von Prof. Pohl vor. Ich verdanke ihm auch ein sehr einfaches und nicht zeitraubendes Verfahren zur Versilberung. Als Ofen dient hierbei ein V-förmig gebogenes, 0,03 mm starkes Wolframblech, etwa 3 mm breit und 12 mm lang, das mit niedergespanntem Wechselstrom (14 Volt, Transformator) geheizt wird und an der heißesten Stelle ein kleines Silberkörnchen enthält. Die weitere Anordnung zeigt Fig. 1. Die Zeitdauer einer beiderseitigen Versilberung betrug einschließlich Einsetzen des Kristalles und Auspumpen nur eine Viertelstunde. Die versilberten Kristalle wurden in Glasröhrchen unter Paraffinverschluß verwahrt und hierin mit Röntgenlicht nur etwa 5 Minuten (200 kV, 3 mA, 30 cm Abstand) bestrahlt**.

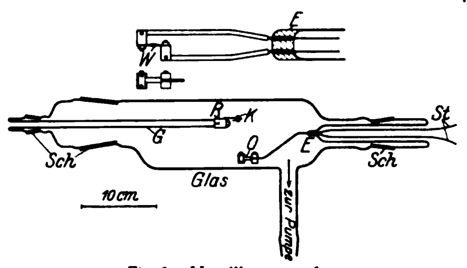


Fig. 1. Versilberungsofen.
W Wolframwanne. *E* Einschmelzung für 50 Amp. *K* Klammer zum Befestigen des Kristalls. *R* Geschlitzter Messingring. *G* Glasrohr. *O* Ofen. *Sch* Schliff. *St* Stromzuführungen.

* Die so erhaltenen dünnen Platten weisen teils recht erhebliche plastische Verbiegungen auf. Sie wurden daher in größerer Zahl hergestellt und die geeignetsten Stücke ausgewählt. Eine stets noch vorhandene Verbiegung erwies sich für den Nachweis der Sättigung nicht als störend. Die Ausführung von Dünnschliffen wurde versucht, aber infolge der Zerbrechlichkeit des Materials aufgegeben.

** Herrn Oberingenieur W. Daumann (Fa. C. H. F. Müller, Hamburg) und der hiesigen Univ.-Frauenklinik danke ich für die große Bereitwilligkeit, mit der sie mir mehrfach Bestrahlungen ausführten.

3. Zur Erreichung guter Isolation wurden die versilberten und bestrahlten Plättchen erst kurz vor der Messung den Glasröhrchen entnommen und ihre auch von der Versilberung betroffenen Ränder ohne direkte Berührung mit den Fingern abgebrochen. Durch die so geschaffenen frischen seitlichen Spaltflächen ist eine gute Isolation gesichert, wenn man für Schutz vor Wasserdampf sorgt. Dies geschah durch Einsetzen der

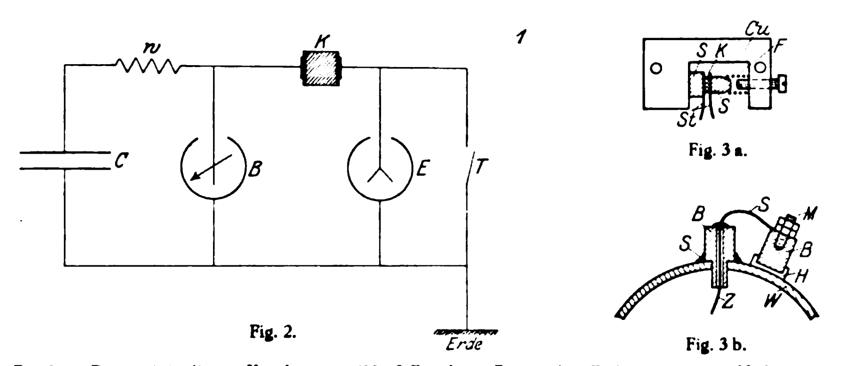


Fig. 2. Fig. 3 a. Fig. 3 b.

Fig. 2. *C* Bernsteinisolierter Kondensator (10^{-9} Farad). *B* Braunsches Elektrometer. *K* Meßkristall. *E* Einfadenelektrometer (Empfindlichkeit $^1/_{20}$ Volt/Skt). *w* Schutzwiderstand. *T* Erdung. Zur Messung mit Spannungen unter 150 Volt wurde eine Aufladeschaltung mit Batterie (statt Kondensator *C*) und Voltmeter benutzt.

Fig. 3a. Kristallhalter. *Cu* Kupferplatte (5 mm). *K* Meßkristall. *S* Steinsalzstücke. *St* Stanniolblättchen. *F* Spiralfeder.

Fig. 3b. Durchführung der Zuleitungen zu den Elektroden. *B* Bernstein. *S* Siegellack. *H* Aufgelötete Metallhülse. *W* Wandung des Vakuumgefäßes. *Z* Zuführung zur Elektrode. *M* Schraube mit 2 Muttern.

Kristalle in Vakuum. Da die verwendeten Spannungen etwa 1000 Volt betragen, muß zur Vermeidung von Glimmentladung das Vakuum schon recht gut sein.

Die gesamte Meßanordnung soll im nächsten Paragraphen geschildert werden.

§ 3. Meßanordnung. Zur Erzeugung der Spannungen wurde in den Dissertationen von Bingel und Frum das Verfahren der Aufladung eines bernsteinisolierten Kondensators *C* (etwa 10^{-9} Farad) angewandt. Diese Anordnung habe ich übernommen. Die übrigen Einzelheiten sind aus Fig. 2 ersichtlich. Der Kristall *K* ist in einem Vakuumgefäß angebracht, ähnlich dem in der Dissertation von Lorenz* beschriebenen, so daß auch Messungen bei tiefer Temperatur ausgeführt werden können. Den Kristallhalter gibt Fig. 3a wieder. Zum Einfassen des Meßkristalles ist wegen seines hohen Wärmeleitvermögens und seiner Billigkeit ungeröntgtes Steinsalz sehr

* H. Lorenz, ZS. f. Phys. **46**, 558, 1928.

geeignet, aus dem man Stücke jeder Größe spalten kann. Die Zuleitungen zu den Elektroden wurden mit angelöteten Postkartenklammern an die in Fig. 3a zu sehenden Stanniolblättchen angeklammert. Die Durchführungen in das Vakuumgefäß bestehen aus Bernsteinstücken (Fig. 3b), die mit weißem Siegllack verkittet wurden. Zur Kontrolle der Temperatur dient ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement, zum Evakuieren eine dreistufige Dampfstrahldiffusionspumpe aus Suprexglas von Hanff und Buest.

Die optische Anordnung besteht aus einem Doppelmonochromator mit einer Wolframspiraldrahtlampe als Lichtquelle, die mit Akkumulatorenstrom betrieben wurde. Bei allen Messungen wurde Licht etwa der Wellenlänge 460 mμ verwendet. Der Endspalt des Doppelmonochromators wurde auf eine schmale Kante (frische Spaltfläche) des Meßkristalles abgebildet, so daß der Kristall ganz vom Licht bedeckt wurde. Hierbei wurde auf senkrechte Inzidenz auf die Spaltfläche besonders geachtet.

§ 4. Ausführung der Messungen. Zur Messung der lichtelektrischen Ströme wurde der Kristall bei jedem Meßpunkt mit rotem Licht ausgeleuchtet* und darauf der Kondensator C bis zur gewünschten Spannung aufgeladen, das Elektrometer E enterdet und der Dunkelstrom beobachtet. Dieser war meist zu vernachlässigen, da er unter 1 % des lichtelektrischen Stromes blieb; in einigen wenigen Fällen, besonders bei hohen Spannungen, wo er bis zu etwa 4 % anstieg, wurde er vom Lichtstrom abgezogen. Der Lichtstrom wurde ermittelt aus der für jeden Meßpunkt zweimal abgelesenen Aufladung des Einfadenelektrometers, die sich durch eine Belichtung des Meßkristalles während einer festen Zeit (1 bis 10 Sek.) ergab. Die bei Ermittlung eines Meßpunktes den Kristall durchfließende Elektrizitätsmenge blieb in jedem Falle unter $2 . 10^{-10}$ Coulomb, da die zu ladende Kapizität (Elektrometer + statisch geschützte Zuleitungen) nur etwa $5 . 10^{-11}$ Farad und die Aufladung keine 2 Volt betrug**. Gleich nach der Ablesung wurde das Elektrometer und dann der Kondensator C geerdet. Eine sofort darauf vorgenommene Enterdung des Elektrometers ergab auch bei Belichtung des Kristalles stets nur eine Bewegung des Fadens um einen Skalenteil oder weniger. Es traten also keine nennenswerten Polarisationsspannungen auf, ein Beweis für die Güte der Silberelektroden.

* Zur Beseitigung der positiven Raumladung.

** Rechnerisch läßt sich nachweisen, daß unter diesen Bedingungen die Abweichung vom linearen Feldverlauf im Kristallinnern, die durch die sich während einer Messung ausbildende positive Raumladung entsteht, zu vernachlässigen ist.

Das Vorzeichen und die Höhe der an den Kristall gelegten Spannung wurde während einer Meßreihe wahllos geändert, so daß bald positive, bald negative, bald hohe, bald niedrige Spannung zur Messung diente. Auf diese Beobachtungsart lege ich besonderen Wert.

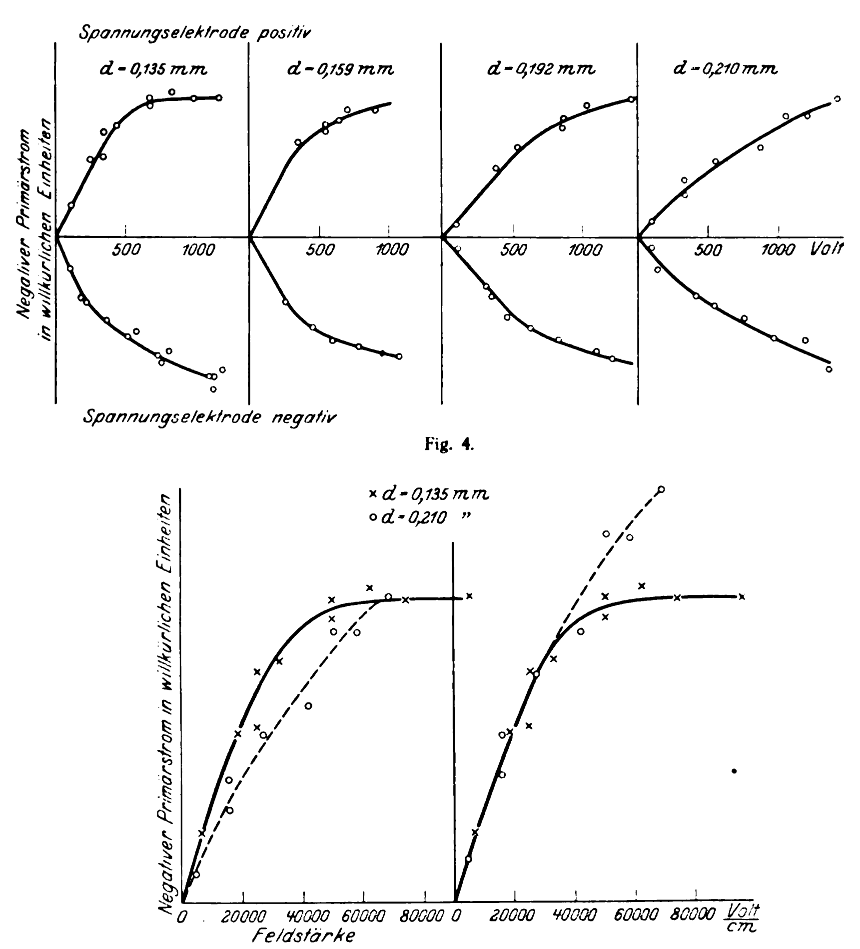


Fig. 4.

Fig. 5. Der negative Primärstrom ist für zwei Kristalldicken in Abhängigkeit von der Feldstärke aufgetragen. Die beiden Kurven sind nicht zur Deckung zu bringen trotz der Willkür im Ordinatenmaßstab.

§ 5. Ergebnisse. Die erhaltenen Resultate sind in Fig. 4 zusammengestellt. Das Vorhandensein einer Sättigung ist deutlich zu erkennen. Ferner sieht man eine starke Abhängigkeit der Sättigungsspannung von der Kristalldicke und das Übergehen der Kurvenform in

das von **Bingel** und **Frum** gemessene **Ohm**sche Gesetz mit zunehmender Kristalldicke. Es bleibt nun noch zu entscheiden, ob die Sättigungsfeldstärke unabhängig von der Dicke des Kristalles ist oder nicht. Ersteres müßte im Falle einer nur loslösenden Wirkung der elektrischen Feldstärke auf die durch Lichtabsorption gelockerten Elektronen gelten. Fig. 5 beweist, daß es nicht gilt. Dagegen zeigt Fig. 6, daß die Messungen

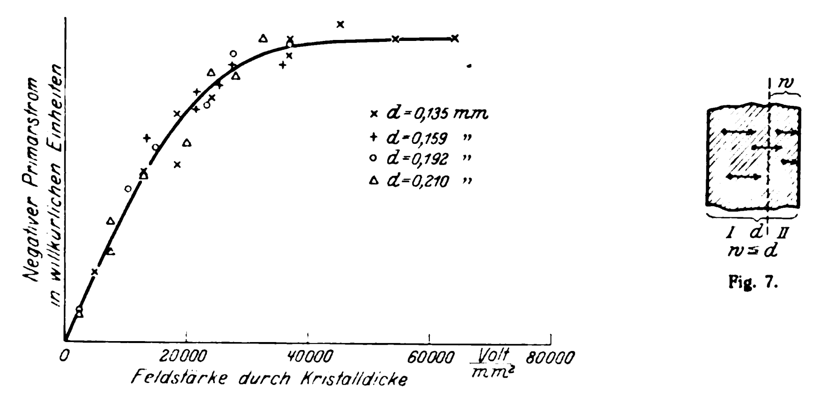


Fig. 6. Negativer Primärstrom in Abhängigkeit von $\frac{V}{d^2}$.

Fig. 7.

sich mit der Annahme einer quadratischen Abhängigkeit der Sättigungsspannung von der Kristalldicke sehr gut in Einklang bringen lassen. Dies entscheidet zugunsten der anderen Auffassung aus § 1.

Es sei gemäß dieser Auffassung die Wegstrecke der Elektronen $w = k \cdot E = k\frac{V}{d}$, k Konstante, E Feldstärke, V angelegte Spannung. d Kristalldicke, Q Zahl der im ganzen Kristall in gewisser Zeit absorbierten wirksamen Lichtquanten. Vorausgesetzt sei gleichmäßige Verteilung des absorbierten Lichtes. Dann müßte die aus Teil I (Fig. 7) zur Beobachtung gelangende Elektrizitätsmenge $Q \cdot e\frac{d - w}{d} \cdot \frac{w}{d}$ sein*, dazu aus Teil II

$$\int_0^w \frac{Qe}{d} \cdot \frac{x}{d} dx = \frac{Qe}{d^2}\frac{w^2}{2},$$

zusammen:

$$Qe\frac{w}{d}\left(1 - \frac{w}{2d}\right).$$

* Vgl. B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **16**, 170, 1923.

Nun ist $\frac{w}{d} = \frac{V}{V_s}$, V_s Sättigungsspannung, oder die beobachtete Elektrizitätsmenge

$$= Qe \frac{V}{V_s}\left(1 - \frac{V}{2V_s}\right) \text{ für } V \leqq V_s$$

$$= \frac{Qe}{2} \qquad \text{ für } V \geqq V_s.$$

Dabei ist

$$w_s = d = \frac{kV_s}{d}, \quad V_s = \frac{d^2}{k}.$$

Dies bedeutet bei gleichem Q völliges Überdecken der an verschiedenen Kristalldicken beobachteten Kurven, wenn $\frac{V}{d^2}$ als Abszissenmaßstab gewählt wird. Bislang ist stillschweigend k als einheitlich für alle Elektronen angenommen. Leider reicht die Meßgenauigkeit nicht aus, um aus

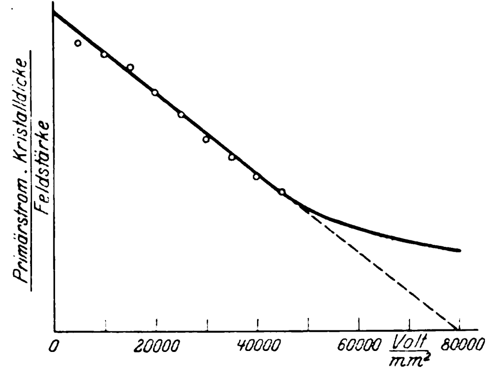


Fig. 8. Als Ordinaten aufgetragen sind die entsprechenden Punkte der Kurve aus Fig. 6 jeweils dividiert durch den zugehörigen Wert von $\frac{V}{d^2}$. Es ergibt sich, wie nach der Formel El. Menge $= Qek \frac{V}{d^2}\left(1 - \frac{kV}{2d^2}\right)$ zu erwarten war, eine Gerade, die die Abszissenachse bei $\frac{V}{d^2} = \frac{2V_s}{d^2}$ (V_s Sättigungsspannung) schneidet.

der Kurvenform zu entscheiden, ob k eine Verteilung aufweist, zumal außerdem noch Kristallinhomogenitäten starken Einfluß auf diese Form ausüben könnten. Die Darstellung in Fig. 8, die zeigt, daß der gemessene Kurvenverlauf recht genau der oben abgeleiteten Formel entspricht, scheint für ein einheitliches k zu sprechen.

Über die Fortsetzung dieser Untersuchungen inbesondere über die Abhängigkeit der der Feldstärke proportionalen Elektronenwegstrecken

von Temperatur, Gitterbeschaffenheit, Fremdzusatz und Verfärbung, werde ich in einer späteren Arbeit berichten. Schließlich dürfte es nunmehr auch gelingen, klarzustellen, warum die Arbeiten von Gyulai und Arsenjewa* über das Quantenäquivalent am Steinsalz voneinander abweichen.

Herrn Prof. Pohl danke ich herzlich für wertvolle Ratschläge bei dieser Arbeit, sowie für das fördernde Interesse, das er ihr entgegenbrachte.

Zusammenfassung: Sättigung lichtelektrischer Primärströme in Kristallen tritt ein, wenn alle vom Licht abgespaltenen Elektronen die Elektroden erreichen. Das war bislang bei den Kristallen kleiner Lichtbrechung, die, wie z. B. gelbes Steinsalz, erst durch eine Fremdfärbung zu lichtelektrischen Leitern werden, nicht möglich, weil die Elektronen im elektrischen Felde nur Wege von der Größenordnung eines μ zurücklegen. Es gelingt durch Steigerung der Feldstärke, die Laufstrecken der Elektronen so zu vergrößern, daß man am gelben Steinsalz von etwa 0,1 mm Dicke einwandfrei Sättigungsströme beobachten kann.

Göttingen, Erstes Phys. Institut der Universität. Dezember 1927.

---

* A. Arsenjewa, ZS. f. Phys. **37**, 701, 1926.

Zur Kenntnis der Absorptionsspektra lichtelektrisch leitender Alkalihalogenide*.

Von **Rudolf Ottmer** in Göttingen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1927.)

Die Arbeit bringt eine weitere Teiluntersuchung zu der Frage, welche Absorptionsvorgänge in Kristallen mit kleinem optischen Brechungsindex (Alkalihalogenide) die für den lichtelektrischen Primärstrom erforderlichen Elektronen liefern können. Die Ergebnisse sind in § 12 zusammengestellt.

§ 1. Aufgabe: Gudden und Pohl haben den lichtelektrischen Primärstrom noch nicht an reinen Alkalihalogeniden beobachtet**. Ihre bisher veröffentlichten Untersuchungen über diese Kristalle beziehen sich vielmehr auf solche Fälle, in denen die Kristalle die sehr charakteristische „Fremdfärbung erster Art“ *** besitzen; es ist die Färbung, die man in Alkalihalogeniden in gleicher Weise durch Korpuskularstrahlen ****, große Lichtquanten † oder durch Erhitzung in Alkalimetalldampf erreichen kann. Das Absorptionsspektrum dieser „Fremdfärbung erster Art“ ist recht einfach, und man weiß über dies Spektrum etwa folgendes:

1. Das Spektrum zeigt äußerlich etwa die Form einer Resonanzkurve ††.

2. Das Maximum hat bei Zimmertemperatur in den verschiedenen synthetisch hergestellten Kristallen folgende Lage †††:

	NaCl	NaBr	KCl	KBr	RbCl
$\lambda =$	467	540	563	630	609 mμ

3. Abkühlung auf -193^0 erniedrigt die Wellenlänge der Maxima um etwa 3 %. Abkühlung auf -253^0 scheint nach einem orientierenden Versuch an Steinsalz die Wellenlänge weiterhin erheblich zu verkleinern ††††.

4. Die Abkühlung vermindert gleichzeitig die Halbwertsbreite der Absorptionskurve, die bei Zimmertemperatur zwischen 130 und 84 mμ liegt, im Mittel um etwa 30 % †††.

* Göttinger Dissertation.

** B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **31**, 651, 1925.

*** R. Pohl und E. Rupp, Ann. d. Phys. (4) **81**, 1161, 1925.

**** E. Goldstein, Wied. Ann. **54**, 371, 1895.

† G. Holzknecht, Verhandlg. d. Dtsch. Phys. Ges. **4**, 25, 1902.

†† Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **33**, 251, 1925; **35**, 411, 1926; bei einer älteren Messung von K. Przibram am NaCl war der Einfluß der Erregung noch nicht bekannt. Phys. ZS. **25**, 640, 1924.

††† W. Flechsig, ZS. f. Phys. **36**, 605, 1926.

†††† B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 249, 1925; W. Flechsig, l. c.



5. Die Lichtabsorption ruft die charakteristische von Gudden und Pohl* als „Erregung“ bezeichnete Veränderung hervor: Eine Verflachung der Kurve und eine erhebliche Erweiterung in Richtung längerer Wellen. Absorption in diesem durch Erregung neugeschaffenen Gebiet der Absorptionskurve stellt das ursprüngliche Absorptionsspektrum wieder her. In gleichem Sinne wirkt die Erwärmung des Kristalls.

6. Neben dieser reversiblen Änderung des Absorptionsspektrums zeigt sich (zum mindesten bei den durch Korpuskularstrahlen und große Lichtquanten verfärbten Kristallen) eine irreversible Zerstörung der Absorptionsbande durch Erwärmung und Belichtung**. In der Reihenfolge steigender Haltbarkeit der Verfärbung hat man die Kristalle etwa folgendermaßen zu ordnen:

NaJ*, KJ*, KBr, KCl, NaBr, NaCl, LiCl*, KF*, NaF*, LiF*

(die mit * versehenen Werte waren bisher noch nicht bekannt).

In natürlichem NaCl (Steinsalz) kann sich die Verfärbung jahrelang halten. Die thermische Verfärbung kann dabei unter Umständen zu einer Zusammenflockung der färbenden Teilchen bis zu ultramikroskopischer Nachweisbarkeit führen (z. B. blaues Steinsalz).

7. Der Grad der erreichbaren Verfärbung hängt in erheblichem Maße von der inneren Beschaffenheit des Kristallgitters ab. Synthetisch aus dem Schmelzfluß gewonnene Kristalle lassen sich infolge innerer Gitterfehler viel tiefer verfärben als natürlich gewachsene, bei denen man nur selten Absorptionskonstante über $0{,}12\,\mathrm{mm}^{-1}$ beobachtet. Bei natürlichen Kristallen steigt die Färbbarkeit beträchtlich, sobald man das Gitter mechanisch deformiert, etwa einseitig preßt***.

8. Nach Lage der Maxima, Halbwertsbreite und Erregung verhalten sich synthetische Kristalle wie natürliche bei erheblich höherer Temperatur. Die inneren Gitterfehler synthetischer Kristalle wirken in gleichem Sinne wie die Wärmebewegung. So zeigt z. B. synthetisches NaCl bei — 193° eine solche Breite der Absorptionskurve wie sie natürliche Kristalle schon bei erheblich höherer Wärmebewegung, nämlich bei Zimmertemperatur besitzen****.

* B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **30**, 14, 1924; **37**, 881, 1926; Z. Gyulai, l. c.

** E. Goldstein, Wied. Ann. **60**, 491, 1897; W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. (4) **64**, 1, 1921; P. L. Bailey, Phys. Rev. **24**, 495, 1924, hat die spektrale Verteilung dieser „Ausbleichung“ für die Alkalihalogenide ermittelt.

*** K. Przibram, Wien. Anz. 1927, Nr. 2; A. Smekal, ebenda 1927, Nr. 3 und Nr. 8.

**** W. Flechsig, l. c.

Soweit etwa die bis jetzt experimentell gefundenen Tatsachen. Über die Träger dieses Absorptionsspektrums ist noch so gut wie gar nichts bekannt. Die plausibelste und hier im Institut als Arbeitshypothese benutzte Auffassung ist die, daß es sich um neutrale Alkaliatome handelt, die lose an das sonst aus Ionen aufgebaute Gitter gebunden sind. Sehr naheliegend ist z. B. bei der additiven Färbung im Alkalidampf die Annahme von Alkaliatomen, die in den Kristall hineindiffundieren und dann an inneren Spaltoberflächen adsorbiert werden. Doch ist das alles, wie häufig betont, eine zwar wahrscheinliche aber nicht erwiesene Annahme.

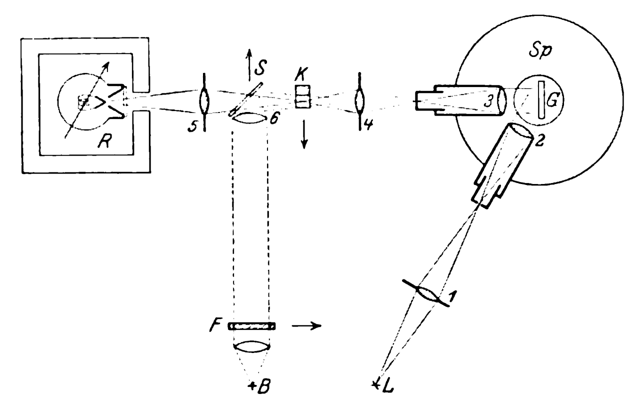


Fig. 1. Versuchsanordnung. *L* Wolframlampe mit geradem Spiralfaden, 10 Volt, 100 Watt.
Quarzlinse 1, $f = 17$ cm $\varnothing = 4$ cm
" 2 u. 3, $f = 28$ " $\varnothing = 4{,}5$ "
" 4, $f = 9{,}5$ " $\varnothing = 4$ "
" 5, $f = 16$ " $\varnothing = 5$ "
G Metallgitter, Gitterkonstante $d = 1/568$ mm, benutzt wurde die erste Ordnung. *Sp* Spektrometer, Meßgenauigkeit 1″ (gebraucht wurde nur eine Meßgenauigkeit von 1′). *K* Kristall: schraffierte Fläche gefärbter, freie Fläche ungefärbter Vergleichskristall. *R* Radiomikrometer in evakuiertem Metallmantel, außen mit doppelwandigem Holzkasten umkleidet. Skalenabstand = 5 m. Zur Herstellung und Beseitigung der „Erregung" diente der punktiert gezeichnete Strahlengang *BFSK*. *B* Bogenlampe 5 Amp. *C* Kondensor. *F* Auswechselbare Filter [Kupferoxydammoniak für Erregung, Hartgummifilter (0,2 mm dick) für Ausleuchtung]. Glaslinse 6, $f = 16$ cm $\varnothing = 7{,}5$ cm. *S* Versilberter Glasspiegel mit Schlittenreiter.

Zu einer Entscheidung reicht die bisherige experimentelle Erfahrung nicht aus. Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, weiteres experimentelles Material zu beschaffen, indem sie einige neue Alkalihalogenide einbezieht und die Untersuchung der Absorptionsspektra bis in das kurzwellige Ultrarot ausdehnt. Auf diese Weise werden einige neue Tatsachen gefunden, die zwar die Frage noch immer nicht zur Lösung bringen, aber doch für die endgültige Deutung von Wichtigkeit sein werden.

§ 2. Die Versuchsanordnung für die Absorptionsmessungen wird mit den zugehörigen Massen kurz durch die Fig. 1 erläutert.

Die skizzierte Anordnung war brauchbar zur Messung im Wellenlängenbereich $\lambda = 3{,}5\,\mu$ bis $\lambda = 0{,}48\,\mu$. Für die Wellenlängen unterhalb $0{,}48\,\mu$ wurden die Absorptionsspektra mit Hilfe lichtelektrischer Photometrie ausgemessen. Für diesen Zweck stand eine der im Institut vielbenutzten Anordnungen mit doppelter spektraler Zerlegung, Quarz- und Steinsalzoptik und Natriumphotozellen zur Verfügung. In einigen Ausnahmefällen habe ich mich auch auf das rohere Verfahren einer lichtelektrischen Photometrierung mit nur einfacher spektraler Zerlegung beschränkt. In diesen Fällen habe ich die Natriumphotozelle in Fig. 1 einfach zwischen K und S eingeschaltet. Doch habe ich das lediglich in den Fällen getan, in denen es sich nur darum handelte, die Radiomikrometermessung um 10 oder 20 mμ weiter in Richtung kürzerer Wellenlängen zu ergänzen.

§ 3. Die Kristalle wurden in bekannter Weise aus dem Schmelzfluß hergestellt*. Als Ausgangsmaterialien dienten für die NaCl- und KCl-Kristalle de Haëns garantiert reine Reagenzien mit Analysenschein die Bromide wurden im allgemeinen von Schering bezogen und in der von Hilsch** beschriebenen Weise gereinigt. Die Fluoride stammten von der Firma Schuchardt in Görlitz. Das LiF ist dabei von Herrn Hilsch nach Reinigung der Ausgangssubstanzen (durch Ultrafiltration) ausgefällt:

$$NH_4F + LiCl = \boxed{LiF} + NH_4Cl.$$

Löslichkeit von LiF: 0,5 %.

Zur Verfärbung wurde ausschließlich hartes Röntgenlicht benutzt. Ich möchte insbesondere Herrn Oberingenieur Daumann, in Firma C. H. F. Müller, Hamburg, für seine außerordentlich bereitwillige Hilfe meinen besten Dank aussprechen.

Es ist seit langem bekannt, daß die Verfärbung der Alkalihalogenide nicht an die spurenweise Anwesenheit fremder Moleküle gebunden ist***. Ich habe diese Angabe durch Benutzung von Präparaten sehr verschiedenen Reinheitsgrades bestätigen können. Das Wesentliche der in Fig. 3 zusammengefaßten Absorptionsmessungen ist auch an gewöhnlichen Handelspräparaten zu erhalten, doch können dann gewisse Nebeneinflüsse auftreten, auf die Pohl und Rupp**** vor einiger Zeit hingewiesen

* S. Kyropoulos, ZS. f. anorg. Chem. **154**, 308, 1926.

** R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 421, 1927.

*** P. L. Bailey, Phys. Rev. **24**, 495, 1924; W. Flechsig, l. c.

**** R. Pohl und E. Rupp, Ann. d. Phys. (4) **81**, 1161, 1925.

haben, und die Fräulein Arsenjewa demnächst in anderem Zusammenhang behandeln wird.

§ 4. Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen teile ich in manchem unabhängig von der chronologischen Reihenfolge, in der sie erhalten wurden, mit.

Fig. 2 zeigt zunächst eine Messung am Kaliumbromid. Man sieht das bekannte Maximum bei $\lambda = 630\,\mathrm{m}\mu$. Es stimmt ebenso wie die zugehörige Halbwertsbreite gut mit den von Flechsig mitgeteilten Zahlen

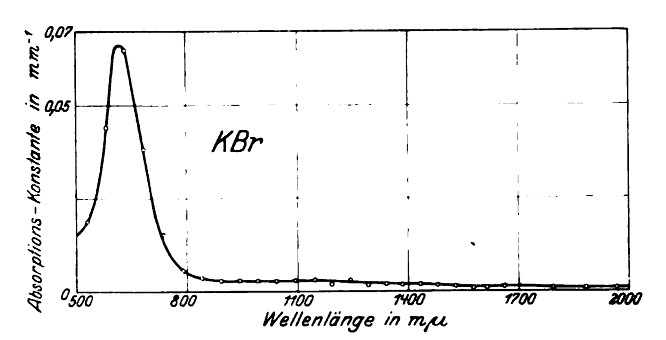


Fig. 2. Absorptionskurve des KBr. Kristall Nr. 60, Dicke $d = 1,5$ cm.

überein. Flechsigs Messungen hatten sich bis $\lambda = 750\,\mathrm{m}\mu$ erstreckt. Meine Messungen zeigen, daß auch in dem weiteren Bereich bis $2\,\mu$ nichts Neues auftritt.

Die Absorptionskurve nähert sich ab $\lambda = 850\,\mathrm{m}\mu$ praktisch asymptotisch der Abszisse. Die bei langen Wellenlängen verbleibende Restabsorption rührt von unvermeidlichen Ungleichheiten in der Politur des gefärbten Kristalls und des ungefärbten Vergleichskristalls her.

Bei NaBr fand ich genau das entsprechende Ergebnis. Ich fand das Maximum bei $\lambda = 540\,\mathrm{m}\mu$, die Halbwertsbreite $= 118\,\mathrm{m}\mu$, während Flechsig das Maximum bei $\lambda = 540\,\mathrm{m}\mu$ und die Halbwertsbreite zu $120\,\mathrm{m}\mu$ angegeben hatte. Die Kurve erreicht bei $750\,\mathrm{m}\mu$ die Abszisse und entfernte sich bis $2\,\mu$ nicht wieder von ihr. Ich habe die Messungen in Fig. 2 nicht mit eingezeichnet, um das Bild nicht unübersichtlich zu machen. NaBr ist sehr hygroskopisch. Es muß in einem geheizten Kasten (Gummifinger!) poliert und im Vakuumgefäß untersucht werden. Das Vakuumgefäß hatte die in der Dissertation von Lorenz* beschriebene Gestalt.

* H. Lorenz, ZS. f. Phys. **46**, 558, 1928.

Ich habe die Messungen an KBr und NaBr mehrfach an verschiedenen Kristallen wiederholt und kann das Ergebnis mit Sicherheit dahin zusammenfassen, daß bis $\lambda = 2\,\mu$ keine weiteren Absorptionsbanden erkennbar sind. Leider ließ sich die Untersuchung nicht am LiBr ausführen; es ist mir nicht gelungen, gute LiBr-Einkristalle aus dem Schmelzfluß herzustellen.

§ 5. **Die Absorptionsspektra gefärbter Chloride** geben ein erheblich anderes Bild. Flechsig wie Gyulai* hatten ihre Messungen an NaCl und KCl bis etwa 700 mμ ausgedehnt. Ich konnte den Verlauf ihrer Absorptionskurven vollauf bestätigen. Bei wenig längeren Wellenlängen treten jedoch bei beiden Kristallen sichere Maxima auf, nämlich beim NaCl bei etwa 720 mμ, beim KCl bei etwa 820 mμ. Ich habe die Messungen am NaCl und KCl in Fig. 3 eingetragen, dabei jedoch der Übersichtlichkeit halber die Meßpunkte meiner stets bis 2 μ durchgeführten Messungen fortgelassen, da sich die Kurven in allen Fällen völlig der Abszisse anschmiegen, und zumal ich die Meßgenauigkeit in den Fig. 4 und 5 durch zahlreiche Einzelpunkte belege.

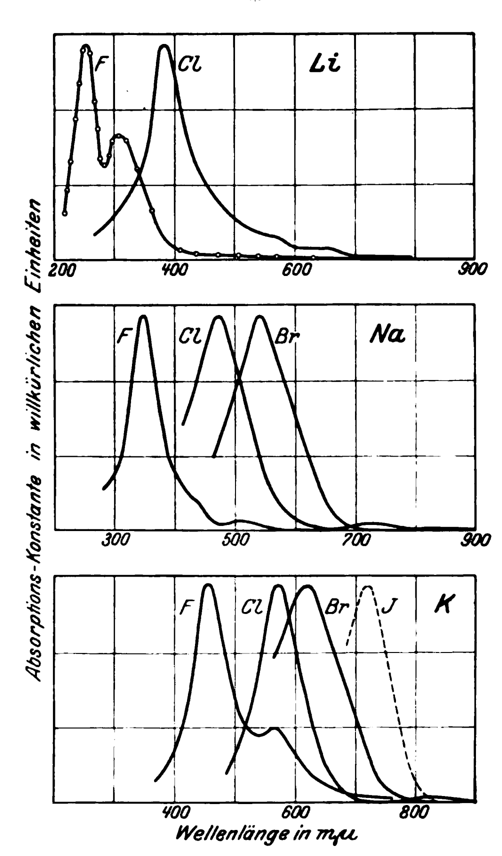


Fig. 3. Graphische Darstellung der Tabelle 1; Absorptionsspektra der Halogenide im Gebiet $\lambda = 2\,\mu$ bis $\lambda = 0{,}2\,\mu$.

Hier bei den Chloriden läßt sich erfreulicherweise auch das Li-Salz untersuchen. Allerdings ist es so hygroskopisch, daß es einem unter den Fingern zerfließt und selbst die Politur im Heizschrank nicht mehr zu

* W. Flechsig und Z. Gyulai, l. c.

einwandfreien Oberflächen führt. Doch ließ sich diese Schwierigkeit umgehen. Ich habe die Kristallplatten in gesättigten Lösungen des Salzes in Quarzgefäße eingebettet und dann ihre Absorption praktisch mit der gleichen Genauigkeit wie bei polierten Flächen untersuchen können. Die graphische Darstellung der Messung in Fig. 3 zeigt zunächst, daß LiCl ein Hauptmaximum bei $\lambda = 385\,m\mu$ besitzt. Es war bisher noch nicht bekannt. Die Gestalt des Hauptmaximums ist durchaus wieder die einer Resonanzkurve. Doch überlagern sich ihr im Gebiet längerer Wellen dieses Mal sogar zwei Nebenmaxima bei $\lambda = 580\,m\mu$ und $\lambda = 650\,m\mu$. In diesem Falle habe ich die Messungen nicht über 750 mμ ausgedehnt. Ich kann also nicht angeben, ob im Ultrarot noch weitere Maxima folgen*.

§ 6. Absorptionsspektra gefärbter Fluoride waren bisher noch nicht bekannt. Es ist mir gelungen, die Fluoride von Li, Na, K in großen, guten Einkristallen zu untersuchen. Allerdings ist KF wieder sehr hygroskopisch. Ich mußte auf mechanische Politur verzichten und den Kristall eingebettet in seine gesättigte Lösung untersuchen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Fig. 3 eingezeichnet. LiF ist bis 950 mμ, NaF bis 900 mμ, KF bis 950 mμ durchgemessen, doch sind die langwelligen Ausläufer, wo sie die Übersichtlichkeit der Figur störten, nicht mit eingezeichnet. Beim KF ist deutlich ein Nebenmaximum bei 570 mμ erkennbar; desgleichen beim NaF ein solches bei 510 mμ, außerdem läßt NaF noch in der Gegend von 415 mμ Andeutungen eines zweiten Nebenmaximums erkennen.

Bei den Kurven des NaF und KF kann man noch von Nebenmaximum sprechen. Beim LiF ist diese Bezeichnung kaum noch zulässig. Hier zeigt sich bei $\lambda = 306\,m\mu$ ein zweites Maximum, das dem Hauptmaximum an Höhe und Schärfe nur wenig nachsteht.

§ 7. Färbungen der Jodide und von RbCl. Selbstverständlich habe ich mich bemüht, die in Fig. 3 gegebene Zusammenstellung für die noch fehlenden Jodide zu ergänzen. Von diesen Versuchen ist noch folgendes zu erwähnen: das ganz zerfließliche LiJ war nicht in klaren Kristallen herstellbar. NaJ entfärbte sich im Meßlicht außerordentlich rasch. Von KJ gilt das gleiche. Ich habe versucht, den Einfluß der

* Daß Flechsig und Gyulai das Maximum in ihren Messungen nicht angedeutet gefunden haben, ist wohl lediglich dem Umstand zuzuschreiben, daß sie bei ihrem lichtelektrischen Beobachtungsverfahren zwischen 650 und 700 mμ keine weitere Beobachtungswellenlänge einschalten konnten, weil die für lange Wellen geringe Empfindlichkeit der Photozelle nur die Benutzung breiter Spektralgebiete gestattete.

Entfärbung auszuschalten und so eine Kurve erhalten, die als minder zuverlässig in Fig. 3 nur punktiert ist.

Starke Entfärbung ist auch für die Rb-Salze charakteristisch. Ich habe eingehender nur das Chlorid untersucht und mich dabei auf Meßlicht beschränkt, das keine allzu große Entfärbung hervorruft. Ich habe die Meßreihen mehrmals bis 1050 mμ durchgeführt und glaube mit Sicherheit angeben zu können, daß in diesem Bereich kein Nebenmaximum vorliegt.

§ 8. Entstehung der Nebenmaxima. Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich nun mit der Frage: Ursprung und Eigenschaften dieser Nebenmaxima aufzuklären. Diese Messungen sind aus technischen Gründen ausschließlich am NaCl und KCl ausgeführt.

Der erste Gedanke war natürlich, daß die Nebenmaxima nur sekundärer Natur seien, durch Zusammenflockung des färbenden Alkalimetalls zu größeren Partikeln entstanden.

Es ist ja bekannt, daß man gelbes NaCl durch Erhitzen irreversibel blau oder violett umfärben und daß man die Träger dieser Blaufärbung direkt im Ultramikroskop nachweisen kann*, während das ursprüngliche gelbe Steinsalz optisch leer war. Auch ist früher mehrfach gezeigt**, daß das blaue durch Ultramikronen gefärbte Steinsalz Absorptionsbanden hat, deren Gestalt durchaus nicht wesentlich vom Typ der Absorptionskurve des gelben NaCl abweicht.

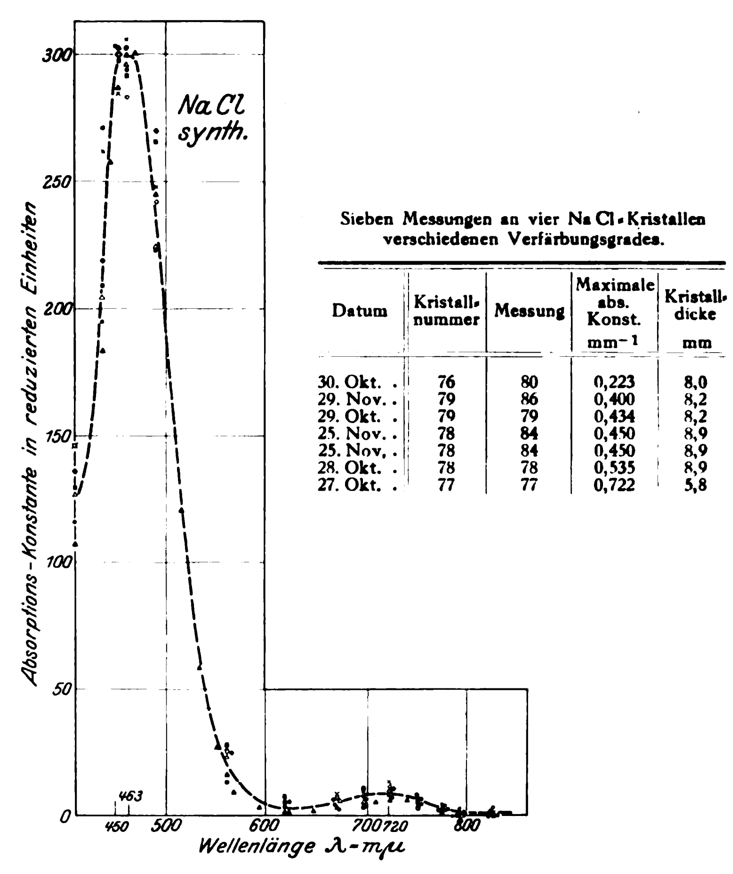
Es lag daher die Vermutung nahe, daß die Nebenmaxima den ersten Ansatz dieses Ultramikronenspektrums bilden. Traf diese Vermutung zu, so mußten die Nebenmaxima in dem Maße stärker hervortreten, als das Hauptmaximum durch thermische Entfärbung verschwindet. Das war nun durchaus nicht der Fall. Beide Maxima verschwanden gleichzeitig. Die entfärbten Kristalle waren im ganzen Spektralbereich von 450 bis 2000 mμ vollständig durchlässig. Weiter habe ich versucht, das kleine Maximum durch stufenweise Steigerung der Verfärbung mehr herauszuarbeiten, war doch bei den tieferen Verfärbungen eher eine Zusammenballung der färbenden Alkaliatome zu Ultramikronen zu erwarten. Es stellte sich jedoch heraus, daß das Verhältnis der Absorptionskonstanten des Neben- zum Hauptmaximum von der Tiefe der Verfärbung, d. h. der Absorptionskonstante des Hauptmaximums unabhängig war

* H. Siedentopf, Phys. ZS. **6**, 855, 1905.

** Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **35**, 411, 1926; R. Hilsch u. R. Ottmer, ZS. f. Phys. **39**, 644, 1926.



Zum Beleg bringe ich in Fig. 4 und 5 Messungen an synthetischen K Cl- und Na Cl - Kristallen, deren Absorptionskonstanten im Verhältnis 1:3 variierten. In beiden Fällen habe ich die Absorptionskonstante des Hauptmaximums auf den willkürlichen Wert 300 reduziert. Die Meß-



Sieben Messungen an vier Na Cl - Kristallen verschiedenen Verfärbungsgrades.

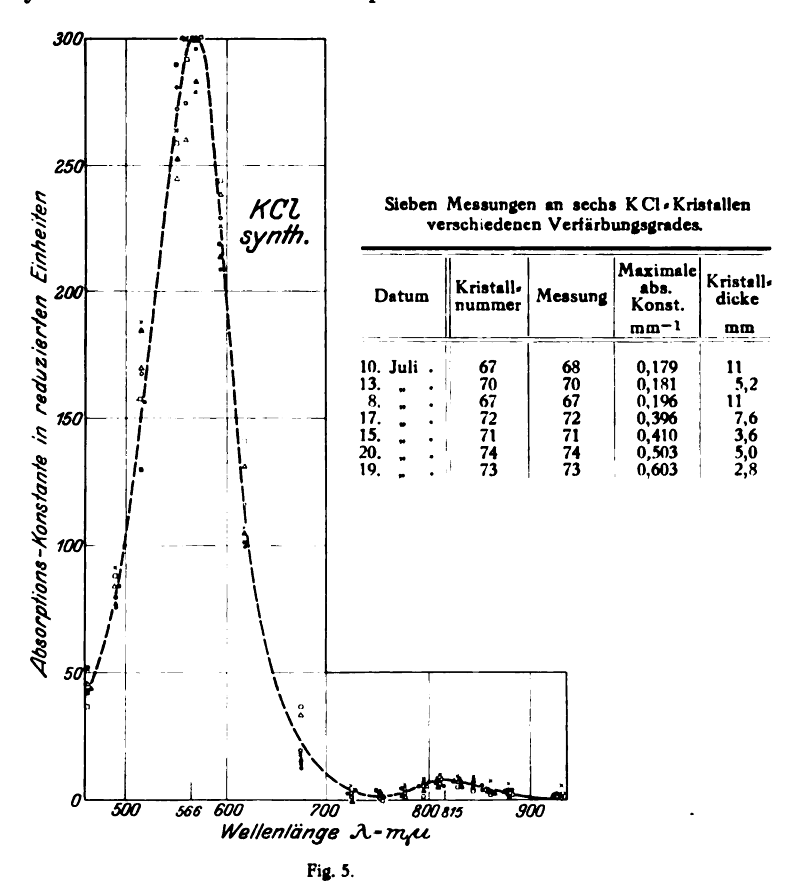
Datum	Kristall-nummer	Messung	Maximale abs. Konst. mm⁻¹	Kristall-dicke mm
30. Okt. .	76	80	0,223	8,0
29. Nov. .	79	86	0,400	8,2
29. Okt. .	79	79	0,434	8,2
25. Nov. .	78	84	0,450	8,9
25. Nov. .	78	84	0,450	8,9
28. Okt. .	78	78	0,535	8,9
27. Okt. .	77	77	0,722	5,8

Fig. 4.

punkte für das Nebenmaximum fallen in beiden Fällen innerhalb der Fehlergrenzen zusammen. Die Fehlergrenzen sind ziemlich weit, da die Absolutwerte der Absorptionskonstanten höchstens 10^{-2} mm^{-1} betragen. Das heißt im Gebiete des Nebenmaximums wird das Licht erst in einem Kristall von etwa 10 cm Dicke auf $1/e$ geschwächt. Meine Meßstücke konnten aber aus technischen Gründen nur eine Dicke von höchstens 1,5 cm erhalten. In einem Kristall dieser Dicke wird das Licht in den Nebenmaximis also nur um 14 % geschwächt, und bei derartig kleinen

Beträgen erklären selbst kleine Differenzen der Politur zwischen Meß- und Vergleichskristall die Größe der tatsächlichen Meßfehler.

Beim synthetischen KCl beträgt die Absorptionskonstante des Nebenmaximums nach Fig. 4 noch etwa $^1/_{40}$ derjenigen im Hauptmaximum; beim synthetischen NaCl ist die entsprechende Zahl 1 : 30.



Sieben Messungen an sechs KCl-Kristallen verschiedenen Verfärbungsgrades.

Datum	Kristall-nummer	Messung	Maximale abs. Konst. mm⁻¹	Kristall-dicke mm
10. Juli .	67	68	0,179	11
13. „ .	70	70	0,181	5,2
8. „ .	67	67	0,196	11
17. „ .	72	72	0,396	7,6
15. „ .	71	71	0,410	3,6
20. „ .	74	74	0,503	5,0
19. „ .	73	73	0,603	2,8

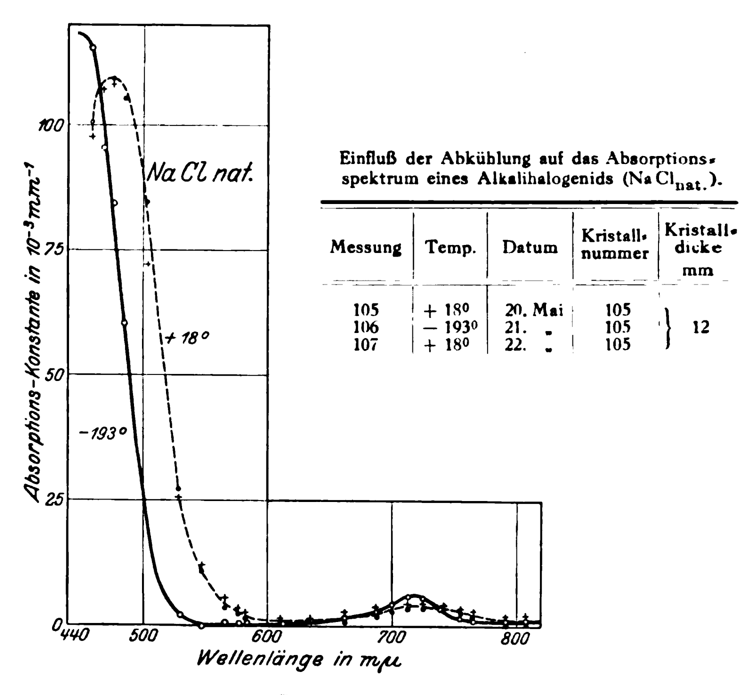
Fig. 5.

NaCl konnte ich auch in sehr reinen natürlichen Kristallen untersuchen, auch bei ihnen war das Verhältnis der Absorptionskonstante in den beiden Maximis vom Verfärbungsgrad unabhängig, aber regelmäßig deutlich größer; es betrug etwa 1 : 25.

§ 9. Temperaturabhängigkeit des Nebenmaximums. Gudden und Pohl sowie Flechsig* haben gezeigt, daß sich die Absorptions-

* B. Gudden und R. Pohl, l. c.; W. Flechsig, l. c.

bande des verfärbten Alkalihalogenidkristalls durch Abkühlen erheblich verschmälert und nach kürzeren Wellen verschiebt. Ein analoges Verhalten habe ich für das Nebenmaximum feststellen können. Die Messungen sind sowohl an natürlichen wie synthetischen Kristallen durchgeführt worden. Die Fig. 6 gibt ein typisches Beispiel. Das Nebenmaximum ist bei der Temperatur der flüssigen Luft deutlich verschmälert und von 724 bis 715 mμ verschoben. Dieser Versuch ließ sich durch Auftauen



Einfluß der Abkühlung auf das Absorptionsspektrum eines Alkalihalogenids ($NaCl_{nat.}$).

Messung	Temp.	Datum	Kristallnummer	Kristalldicke mm
105	+ 18°	20. Mai	105	12
106	− 193°	21. „	105	
107	+ 18°	22. „	105	

Fig. 6.

und Abkühlen beliebig wiederholen. Doch gelang es mir in keinem Falle, nach dem Wiederauftauen genau die ursprüngliche Kurve bei Zimmertemperatur zu reproduzieren. Es kamen stets Abweichungen vor, wie sie in Fig. 6 durch die Punkte und Kreuze ersichtlich sind. Es ist mir nicht gelungen, in diese Abweichungen irgend ein System hineinzubringen. Die Meßpunkte lagen nach dem Auftauen bald höher, bald tiefer, und infolgedessen habe ich die für Zimmertemperatur gültige gestrichelte Kurve zwischen Punkten und Kreuzen durchgeführt. Ich habe lange den Grund dieser Abweichungen in thermisch-elastischen Nachwirkungen gesucht, jedoch erfolglos. Es bleibt die Tatsache bestehen,

daß das Absorptionsspektrum des gelben NaCl in seinem langwelligen Ausläufer, dem sich das Nebenmaximum überlagert, bei wiederholter Abkühlung und Wiedererwärmung des Kristalls erheblich schlechter reproduzierbar ist als bei einer Serie von Beobachtungen bei Zimmertemperatur. Um die bei Zimmertemperatur erreichbare Reproduzierbarkeit zu erläutern, gebe ich in Fig. 7 drei Meßreihen für das Nebenmaximum eines natürlichen NaCl-Kristalls, dessen Konstante im Hauptmaximum 0,11 mm^{-1} betrug. Die drei Messungen sind an drei Tagen nacheinander ausgeführt. Dieser Kristall hatte sich während der ganzen Beobachtungszeit im Vakuum befunden. Es ist also stets an den gleichen Oberflächen gemessen, und infolgedessen ist die Streuung der Meßpunkte erheblich geringer als oben in den Fig. 4 und 5, bei denen jeweils neue Oberflächen

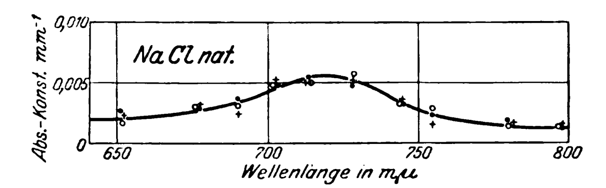


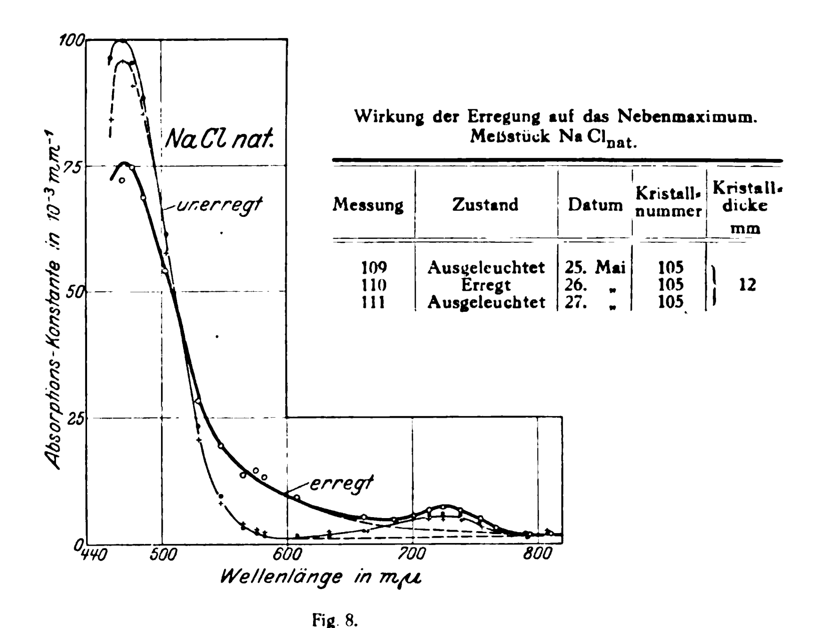
Fig. 7. Drei Messungen am Nebenmaximum des NaCl (ausgeführt an drei Tagen nacheinander zur Prüfung der Meßgenauigkeit).

Kristallnummer	Kristalldicke	Absorptionskonstante im Hauptmaximum
100	10 mm	0,11 . mm^{-1}

hergestellt werden mußten. Trotz dieser nicht voll befriedigenden Reproduzierbarkeit in den Fig. 4, 5 und 6 halte ich doch für gesichert, daß die Abkühlung das Nebenmaximum in gleicher Weise wie das Hauptmaximum beeinflußt.

§ 10. Wie reagiert das Nebenmaximum auf Erregung? Zur Erregung des gelb verfärbten NaCl benutzt man blaues Licht, wie man es durch ein Kupferoxydammoniakfilter bequem herstellen kann. Die Erregung erniedrigt, wie Fig. 8 an einem Beispiel zeigt, die Absorptionskonstante des Hauptmaximums um etwa 25 %. Gleichzeitig steigt die Absorptionskonstante im Gebiet längerer Wellen erheblich. Bei $\lambda = 600$ mμ auf das Sechsfache. Das Nebenmaximum ist im erregten Kristall nicht minder deutlich erkennbar als im unerregten. Es hat den Anschein, als wenn es sich in beiden Fällen dem langwelligen Ausläufer (gestrichelte Kurvenstücke) des Hauptmaximums einfach überlagert. Gestaltsänderungen

des Nebenmaximums sind nicht erkennbar. Sie würden, falls in gleichem Grade wie beim Hauptmaximum vorhanden, auch in den Beobachtungsfehlern verschwinden. Der Vorgang der Erregung ist, wie bekannt*, weitgehend reversibel; in Fig. 8 sind sowohl die Meßpunkte vor der Erregung wie nach ihrer Beseitigung eingetragen, und die Kurve ist zwischen beiden Meßpunkten hindurchgeführt. Im Hauptmaximum liegen die Punkte am Schlusse des Versuchs stets etwas tiefer (punktierte Kurve),



Wirkung der Erregung auf das Nebenmaximum.
Meßstück $NaCl_{nat.}$

Messung	Zustand	Datum	Kristallnummer	Kristalldicke mm
109	Ausgeleuchtet	25. Mai	105	12
110	Erregt	26. „	105	
111	Ausgeleuchtet	27. „	105	

Fig. 8.

weil der Kristall durch das intensive, erregende Licht etwas entfärbt wird. Im Nebenmaximum liegen bald die vor der Erregung, bald die nach Beseitigung der Erregung gemessenen Punkte etwas höher. Im Beispiel der Fig. 8 sind es die ersteren. Doch kommt ebenso häufig das Umgekehrte vor.

Bis hierhin war die Erregung des Kristalls, wie erwähnt, mit dem Licht des Hauptmaximums erzeugt; der entsprechende Versuch, eine Erregung des Kristalls auch durch Lichtabsorption im Nebenmaximum hervorzurufen, mißlang. Es fand sich weder die Lichtabsorption im Hauptmaximum erniedrigt noch im Gebiet der langen Wellen erhöht.

* Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **39**, 636, 1926.

§ 11. Nebenmaximum und lichtelektrische Leitung. Nach § 10 lassen sich die Kristalle nicht durch eine Lichtabsorption im Nebenmaximum erregen. Nach der von Gudden und Pohl entwickelten Auffassung* besteht die Erregung der Kristalle in einer Zunahme der Gitterstörung durch die lichtelektrisch getrennten Elementarladungen. Bleibt also bei Lichtabsorption im Nebenmaximum die Erregung aus, so dürfte nach der genannten Auffassung im Nebenmaximum keine Elektronenabspaltung, also kein lichtelektrischer Primärstrom, zu beobachten sein.

Nun geht zwar schon aus Gyulais erster, im hiesigen Institut ausgeführten Arbeit hervor**, daß die spektrale Verteilungskurve des licht-

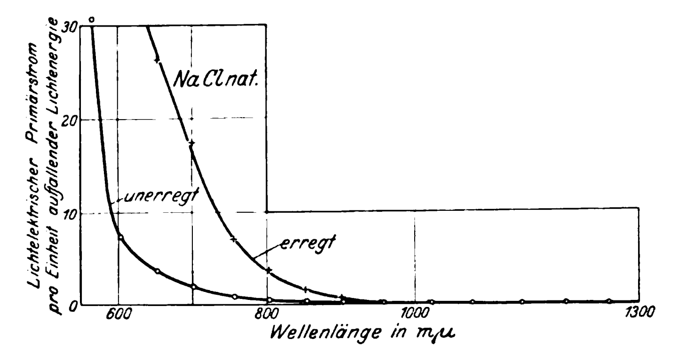


Fig. 9. Leitfähigkeit im Gebiet des Nebenmaximums am Steinsalz. Kristallnummer 33. Kristallgröße 4 × 6 × 1,8 mm.

elektrischen Primärstroms, bezogen auf gleiche auffallende Lichtenergie, bei 720 mμ keine Selektivität besitzt; und zwar weder im erregten, noch im unerregten Kristall. Trotzdem schien es mir notwendig, noch einmal ausdrücklich nach einem Maximum bei 720 mμ zu suchen. Ich habe die Messungen im Prinzip ebenso wie Gyulai ausgeführt, aber mit völlig negativem Ergebnis. Fig. 9 zeigt, daß das Nebenmaximum sich im lichtelektrischen Primärstrom weder im unerregten noch im erregten Kristall bemerkbar macht. Bei der Lichtabsorption im Nebenmaximum wird also das Elektron auf eine höhere Energiestufe gehoben, ohne wie am Ende einer Spektralserie das Mutteratom frei zu verlassen.

Dieser Befund scheint für eine spätere Deutung der Nebenmaxima besondere Wichtigkeit zu haben. Unter anderem liefert er in Ergänzung des § 8 ein weiteres Argument gegen die Auffassung, daß das Neben-

* B. Gudden und R. Pohl, l. c.
** Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **31**, 296, 1925.



maximum von Ultramikronen des Alkalimetalls herrührt. Die Lichtabsorption an metallischen Ultramikronen müßte einen Photoeffekt liefern, der sich in lichtelektrischer Leitfähigkeit bemerkbar macht. So zeigt z. B. blaues Steinsalz bei 720 mμ noch einen deutlich nachweisbaren lichtelektrischen Strom*.

Wie die Nebenmaxima dieser verfärbten Halogenidkristalle wirklich zu deuten sind, bleibt immer noch dahingestellt. Die am Schluß des § 1 skizzierte Auffassung hat noch immer die größte Wahrscheinlichkeit für sich.

§ 12. Zusammenfassung. 1. Die Absorptionsspektra von Alkalihalogenidkristallen, die durch Röntgenlicht eine „Fremdfärbung erster Art" erhalten haben, werden im Gebiet langer Wellenlängen mit einem Radiomikrometer, im Gebiet kurzer Wellenlängen mit lichtelektrischer Photometrie weiter untersucht (Fig. 3).

2. Eine Zusammenstellung der Absorptionsmaxima und der zugehörigen Daten findet sich in Tabelle 1.

Tabelle 1.

Kristall	Hauptmaximum	Halbwertsbreite	Nebenmaxima	Farbe
KJ	720	90	—	grün
KBr	630	130	—	tiefblau
NaBr	540	120	—	violett
RbCl	609	98	—	seegrün
KCl	563	90	820	blauviolett
NaCl	470	90	720	bernsteingelb
LiCl	385	80	580 u. 650	schwach gelb
KF	455	75 **	570	gelb
NaF	335	63	415 u. 510	farblos bzw. schwach gelb
LiF	250	48	306	farblos

Die Zahlen bedeuten Wellenlängen in mμ.

3. Neben dem bisher allein bekannten Hauptmaximum werden für die Fluoride und die Chloride von Li, Na, K im Gebiet langer Wellen Nebenmaxima nachgewiesen (§ 5 und 6).

4. Für NaBr, KBr, KJ, RbCl ist bis zur Wellenlänge $\lambda = 2\,\mu$ kein Nebenmaximum zu finden.

* Vgl. R. Hilsch und R. Ottmer, l. c. Fig. 1a. Dabei beachte man jedoch, daß die lichtelektrischen Ströme dort auf die Einheit auffallender Lichtenergie bezogen sind.

** Man beachte den Einfluß des Nebenmaximums.

5. Die Lichtabsorption in den Nebenmaximis geht ohne lichtelektrische Elektronenabspaltung vor sich und gibt daher auch keine Erregung der Kristalle (§ 10 und 11).

6. Bei Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft verschmälert und verschiebt das Nebenmaximum sich in gleicher Weise wie das Hauptmaximum, hingegen ließ sich keine Gestaltsänderung des Maximums durch Erregung nachweisen, weil für die möglichen Änderungen die Meßgenauigkeit nicht ausreichte.

Herrn Prof. Pohl, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, möchte ich auch an dieser Stelle für sein stets förderndes Interesse meinen besten Dank aussprechen. Ferner bin ich Herrn Prof. Gudden sowohl wie Herrn Dr. Flechsig und Herrn Dr. Hilsch für mancherlei wertvolle Ratschläge zu herzlichem Dank verpflichtet.

Göttingen, I. Physikalisches Institut, Dezember 1927.

Zur Deutung der Bandenspektren.

Von **R. de L. Kronig** in Kopenhagen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Dezember 1927.)

Es wird untersucht, warum die Feinstruktur der Bandenspektren bei Molekülen mit zwei ungleichen Kernen, was das Ausfallen gewisser Komponenten anbelangt, denselben Charakter aufweist wie bei Molekülen mit zwei gleichen Kernen, obwohl hier von einer Einteilung der Terme in solche, deren Eigenfunktionen sich bei Vertauschung der Kerne symmetrisch bzw. antisymmetrisch verhalten, im allgemeinen sicher nicht mehr die Rede sein kann. Es zeigt sich, daß sowohl bei Molekülen mit zwei gleichen wie mit zwei ungleichen Kernen eine Einteilung der Terme in zwei Klassen von einem anderen Gesichtspunkt aus möglich ist, die zu einer mit der Erfahrung in Übereinstimmung stehenden Beschränkung der Kombinationsmöglichkeiten führt. Im Anschluß an die erhaltenen Resultate wird der Stark- und Zeemaneffekt der Feinstrukturkomponenten erörtert.

Einleitung. In einer Reihe von Arbeiten hat Hund* die Terme der Bandenspektren zweiatomiger Moleküle und ihre Kombinationen vom Gesichtspunkt der Schrödingerschen Theorie diskutiert. Als wesentlichstes Resultat findet er dabei, daß bei Molekülen mit zwei gleichen Kernen das Gesamtsystem der Terme in zwei Teilsysteme zerfällt. Die Terme des einen Teilsystems haben Schrödingersche Eigenfunktionen, die bei Vertauschung der Kerne ungeändert bleiben (in den Kernen symmetrische Terme), die Terme des anderen Teilsystems dagegen haben Eigenfunktionen, die bei einer solchen Vertauschung ihr Vorzeichen wechseln (in den Kernen antisymmetrische Terme). Für die Übergänge gilt dabei die Regel, daß nie Terme des einen Teilsystems mit denen des anderen kombinieren können. Bei manchen Molekülen (He_2, O_2) ist in der Natur überhaupt nur das eine System vertreten, bei anderen (H_2 N_2) kommen beide vor. Letzteres bedeutet nach Hund das Vorhandensein eines Kernmoments, das dann übrigens ganz schwache, der Beobachtung sich entziehende Interkombinationen zwischen den Teilsystemen bewirkt. Hund hat ferner zeigen können, wie bei den verschiedenen Rotationszuständen eines und desselben Elektronenzustandes die Einteilung in symmetrische und antisymmetrische Terme stattfindet, und zu welchen Folgen dies für die Feinstruktur der Bandenlinien führt, indem gewisse Komponenten wegfallen.

---

* F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926; **40**, 742; **42**, 93, 1927.



Wie Hulthén* kürzlich betont hat, gelten diese bei Molekülen mit gleichen Kernen durch die Theorie geforderten und experimentell bestätigten Beschränkungen in den Kombinationen der einzelnen Feinstrukturterme in weitgehendem Maße auch bei Molekülen mit ungleichen Kernen. Hiermit ist, wohlbemerkt, noch lange nicht behauptet, daß für das Gesamtsystem der Terme eines solchen Moleküls eine Einteilung in zwei nicht miteinander kombinierende Teilsysteme möglich ist. Vielmehr kann man dies empirisch bis jetzt nur für die an der Erzeugung jeder einzelnen Bande beteiligten Terme aussagen, d. h. für die Untergruppen von Termen, die zu je zwei miteinander kombinierenden Elektronenzuständen des Moleküls gehören. In einer kurzen Bemerkung versucht Hund** dies Ergebnis zu deuten, indem er annimmt, daß auch bei den Molekülen mit ungleichen Kernen die Eigenfunktionen in den Kernen sehr angenähert symmetrisch oder antisymmetrisch sind. Diese Hypothese scheint jedoch, vor allem bei Hydriden wie HgH, recht zweifelhaft, und wir wissen ja aus dem bei einigen zweiatomigen Gasen experimentell nachgewiesenen Vorhandensein eines permanenten elektrischen Moments und eines reinen Rotationsspektrums***, daß sie sicher nicht immer zutrifft. Es ist der Zweck dieser Note, zu zeigen, daß auch ohne die Annahme einer solchen Symmetrie das Ausfallen gewisser Feinstrukturkomponenten verständlich wird. Ferner soll im Anschluß an die hierzu notwendigen Betrachtungen kurz auf das Verhalten der einzelnen Feinstrukturkomponenten im elektrischen und magnetischen Felde eingegangen werden.

§ 1. Die Eigenfunktionen zweiatomiger Moleküle. Zur Beschreibung eines zweiatomigen Moleküls wollen wir zwei gegeneinander bewegliche rechtwinklige Koordinatensysteme benutzen, die mit $x\,y\,z$, $\xi\,\eta\,\zeta$ bezeichnet seien. Den Schwerpunkt der beiden Kerne denken wir uns in den gemeinsamen Koordinatenanfangspunkt gelegt, indem wir von den kleinen Oszillationen dieses Schwerpunkts infolge der Elektronenbewegung absehen. Der Abstand der beiden Kerne sei R, die ζ-Achse gehe durch einen von ihnen, während die $\xi\,\zeta$-Ebene so durch das erste Elektron gelegt gedacht sei, daß es ein positives ξ hat. Die Lage dieses Elektrons im bewegten System ist dann durch die Koordinaten ξ_1, ζ_1 bestimmt, die der übrigen Elektronen durch die Koordinaten ξ_r, η_r, ζ_r,

* E. Hulthén, ebenda 46, 349, 1927.
** F. Hund, ZS. f. Phys. 42, 111, 1927.
*** M. Czerny, ebenda 34, 227, 1925; 44, 235, 1927.

während die relative Lage der beiden Koordinatensysteme durch die Eulerschen Winkel ϑ, φ, ψ beschrieben sei (ϑ Winkel zwischen z- und ζ-Achse, φ und ψ Winkel zwischen positiver Knotenlinie und ξ- bzw. x-Achse). Die Koordinaten $x\,y\,z$ irgend eines Punktes $\xi\,\eta\,\zeta$ sind dann gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} x &= \xi \cos\varphi \cos\psi - \xi \cos\vartheta \sin\varphi \sin\psi - \eta \sin\varphi \cos\psi \\ &\qquad - \eta \cos\vartheta \cos\varphi \sin\psi + \zeta \sin\vartheta \sin\psi, \\ y &= \xi \cos\varphi \sin\psi + \xi \cos\vartheta \sin\varphi \cos\psi - \eta \sin\varphi \sin\psi \\ &\qquad + \eta \cos\vartheta \cos\varphi \cos\psi - \zeta \sin\vartheta \cos\psi, \\ z &= \xi \sin\vartheta \sin\varphi + \eta \sin\vartheta \cos\varphi + \zeta \cos\vartheta. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Schreibt man die kinetische Energie des Gesamtsystems in R, ξ_1, ζ_1, ξ_r, η_r, ζ_r, ϑ, φ, ψ und mittelt man über φ, so erhält man eine Funktion der Koordinaten und ihrer ersten Ableitungen nach der Zeit, die wir als einen angenäherten Ausdruck für die kinetische Energie T unseres Systems verwenden wollen. Die ausgeführte Mittelung bedeutet eine Vernachlässigung des periodisch wechselnden Anteils der wegen der Kernrotation auf die Elektronen wirkenden Coriolis- und Zentrifugalkräfte. Ihr zufolge wird ferner die Rückwirkung der Elektronenbewegung auf die Kernrotation dieselbe wie die eines um die Kernverbindungslinie drehbaren Schwungrades mit gleichmäßiger Massenverteilung. Führt man in den vereinfachten Ausdruck für T statt der Geschwindigkeiten die entsprechenden Momente ein, so erhält er die Form:

$$\begin{aligned} 2T = \frac{1}{\mu}\Big\{ & p_{\xi_1}^2 + p_{\zeta_1}^2 + \sum_r (p_{\xi_r}^2 + p_{\eta_r}^2 + p_{\zeta_r}^2) + \frac{1}{\xi_1^2}\big[p_\varphi - \sum_r (\xi_r p_{\eta_r} - \eta_r p_{\xi_r})\big]^2 \Big\} \\ & + \frac{1}{M} p_R^2 + \frac{1}{M R^2} p_\vartheta^2 + \frac{1}{M R^2 \sin^2\vartheta}(p_\psi - p_\varphi \cos\vartheta)^2, \end{aligned}$$

wo μ die Elektronenmasse, $M = \dfrac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)}$ die effektive Masse der Kerne ist*.

---

* Es sollte eigentlich überall statt $M R^2$

$$M R^2 + \mu\big[\tfrac{1}{2}\xi_1^2 + \zeta_1^2 + \sum_r (\tfrac{1}{2}\xi_r^2 + \tfrac{1}{2}\eta_r^2 + \zeta_r^2)\big]$$

stehen. Doch können wir wegen der Kleinheit der Elektronenmasse das zweite Glied vernachlässigen.

Die zugehörige Schrödingersche Differentialgleichung lautet:

$$\Big\{\frac{1}{\mu}\frac{\partial^2}{\partial \xi_1^2}+\frac{1}{\mu\,\xi_1}\frac{\partial}{\partial \xi_1}+\frac{1}{\mu}\frac{\partial^2}{\partial \zeta_1^2}+\frac{1}{\mu}\sum_{rs}\Big[\Big(\delta_{rs}+\frac{\eta_r\,\eta_s}{\xi_1^2}\Big)\frac{\partial^2}{\partial \xi_r\,\partial \xi_s}$$

$$+\Big(\delta_{rs}+\frac{\xi_r\,\xi_s}{\xi_1^2}\Big)\frac{\partial^2}{\partial \eta_r\,\partial \eta_s}-\frac{2\,\eta_r\,\xi_s}{\xi_1^2}\frac{\partial^2}{\partial \xi_r\,\partial \eta_s}\Big]-\frac{1}{\mu}\sum_r\Big(\frac{\xi_r}{\xi_1}\frac{\partial}{\partial \xi_r}+\frac{\eta_r}{\xi_1}\frac{\partial}{\partial \eta_r}\Big)$$

$$+\frac{1}{\mu}\sum_r\frac{\partial^2}{\partial \zeta_r^2}+\frac{2}{\mu}\sum_r\Big(\frac{\eta_r}{\xi_1^2}\frac{\partial^2}{\partial \xi_r\,\partial \varphi}-\frac{\xi_r}{\xi_1^2}\frac{\partial^2}{\partial \eta_r\,\partial \varphi}\Big)+\frac{1}{M}\frac{\partial^2}{\partial R^2}+\frac{2}{MR}\frac{\partial}{\partial R}$$

$$+\frac{1}{MR^2}\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2}+\frac{\cos\vartheta}{MR^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial \vartheta}+\Big(\frac{1}{\mu\,\xi_1^2}+\frac{\cos^2\vartheta}{MR^2\sin^2\vartheta}\Big)\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

$$-\frac{2\cos\vartheta}{MR^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi\,\partial \psi}+\frac{1}{MR^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial \psi^2}+\frac{8\pi^2}{h^2}(W-V)\Big\}\,U=0.$$

Hierin bedeutet V die von ϑ, φ, ψ unabhängige potentielle Energie, W den Eigenwert und δ_{rs} eine Zahl, die gleich 1 für $r = s$, sonst gleich 0 ist.

Zur Lösung kann man ansetzen

$$U = f(\xi,\,\eta,\,\zeta,\,R)\,\Theta(\vartheta)\,e^{i(n\varphi+m\psi)},$$

wo n und m ganze Zahlen sind. Dann läßt sich die Gleichung für Θ abspalten. Sie heißt

$$\Big[\frac{d^2}{d\vartheta^2}+\frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}-\frac{(m-n\cos\vartheta)^2}{\sin^2\vartheta}+\sigma\Big]\Theta=0$$

und hat als Eigenwerte*

$$\sigma_{jn} = j(j+1)-n^2, \qquad j \geqq |n|, \quad j \geqq |m|,$$

mit den Eigenfunktionen

$$\Theta_{jnm}(\vartheta) = (-1)^{\lambda_2}\frac{(1+\cos\vartheta)^{\lambda_1}(1-\cos\vartheta)^{\lambda_2}}{(\alpha+\beta-\gamma+1)(\alpha+\beta-\gamma+2)\dots(\alpha-\gamma)}\,F[\alpha,\,\beta,\,\gamma,\,\tfrac{1}{2}(1+\cos\vartheta)],$$

wo

$$\lambda_1 = \tfrac{1}{2}|m+n|, \quad \lambda_2 = \tfrac{1}{2}|m-n|,$$

$$\alpha = \lambda_1+\lambda_2+j+1, \quad \beta = \lambda_1+\lambda_2-j, \quad \gamma = 2\lambda_1+1$$

und F die hypergeometrische Reihe bedeutet. Wie man leicht nachweist, gilt stets die Relation

$$\Theta_{jnm}(\pi-\vartheta) = (-1)^{j+n+m}\,\Theta_{j\,-n\,m}(\vartheta). \tag{2}$$

---

* F. Reiche, ZS. f. Phys. **39**, 444, 1926; R. de L. Kronig and I. Rabi, Phys. Rev. **2**, 262, 1927.

Die für $f(\xi, \eta, \zeta, R)$ übrigbleibende, von m ganz unabhängige Gleichung

$$\Big\{\frac{1}{\mu}\frac{\partial^2}{\partial \xi_1^2} + \frac{1}{\mu \xi_1}\frac{\partial}{\partial \xi_1} + \frac{1}{\mu}\frac{\partial^2}{\partial \zeta_1^2} + \frac{1}{\mu}\sum_{rs}\Big[\Big(\delta_{rs} + \frac{\eta_r \eta_s}{\xi_1^2}\Big)\frac{\partial^2}{\partial \xi_r \partial \xi_s}$$

$$+ \Big(\delta_{rs} + \frac{\xi_r \xi_s}{\xi_1^2}\Big)\frac{\partial^2}{\partial \eta_r \partial \eta_s} - \frac{2\eta_r \xi_s}{\xi_1^2}\frac{\partial^2}{\partial \xi_r \partial \eta_s}\Big] - \frac{1}{\mu}\sum_r\Big(\frac{\xi_r - 2in\eta_r}{\xi_1^2}\frac{\partial}{\partial \xi_r}$$

$$+ \frac{\eta_r + 2in\xi_r}{\xi_1^2}\frac{\partial}{\partial \eta_r}\Big) + \frac{1}{\mu}\sum_r \frac{\partial^2}{\partial \zeta_r^2} + \frac{1}{M}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{MR}\frac{\partial}{\partial R}$$

$$- \frac{n^2}{\mu \xi_1^2} - \frac{\sigma_{jn}}{MR^2} + \frac{8\pi^2}{h^2}(W - V)\Big\} f = 0,$$

die die Eigenwerte der vollen Differentialgleichung unseres Problems liefert, ergibt bei bestimmtem jn zu jedem dieser Eigenwerte W_{ljn} (l bezeichnet den Inbegriff der den Koordinaten ξ, η, ζ, R entsprechenden Quantenzahlen) im allgemeinen nur eine Funktion $f_{ljn}(\xi, \eta, \zeta, R)$. Ersetzt man n durch $-n$, so erhält man für denselben Eigenwert noch die Funktion $f_{ljn}(\xi, -\eta, \zeta, R)$. Da m alle Werte von $-j$ bis j annehmen darf, gehören schließlich zu ein und demselben Eigenwert W_{ljn} die $2.(2j+1)$ Eigenfunktionen

$$\left.\begin{array}{l} f_{ljn}(\xi, \eta, \zeta, R)\,\Theta_{jnm}(\vartheta)\,e^{i(n\varphi + m\psi)}, \\ f_{ljn}(\xi, -\eta, \zeta, R)\,\Theta_{j-nm}(\vartheta)\,e^{i(-n\varphi + m\psi)}, \end{array}\right\} -j \leqq m \leqq j. \quad (3)$$

Der Zustand mit dem Eigenwert W_{ljn} ist also $2(2j+1)$-fach entartet, wobei der Faktor 2 von der Willkür im Drehsinne der Elektronenbewegung um die Kernverbindungslinie, der Faktor $(2j+1)$ von der räumlichen Entartung herrührt. In dem besonderen Falle $n = 0$ bekommt man nur $(2j+1)$ Eigenfunktionen für jeden Eigenwert W_{lj0}, nämlich

$$f_{lj0}(\xi, \eta, \zeta, R)\,\Theta_{j0m}(\vartheta)\,e^{im\psi}, \quad -j \leqq m \leqq j. \quad (4)$$

f_{lj0} muß dabei der Bedingung genügen

$$f_{lj0}(\xi, -\eta, \zeta, R) = \pm f_{lj0}(\xi, \eta, \zeta, R), \quad (5)$$

da mit $f_{lj0}(\xi, \eta, \zeta, R)$ auch $f_{lj0}(\xi, -\eta, \zeta, R)$ eine Lösung der Differentialgleichung für f_{lj0} wird, es ja aber nicht zwei linear unabhängige Lösungen für einen Eigenwert W_{lj0} geben soll. Was die Bedeutung der Quantenzahlen j, n, m anbelangt, so mißt j den Gesamtdrehimpuls, n den Drehimpuls der Elektronenbahnen um die Kernverbindungslinie und m den Drehimpuls in der Richtung eines eventuell die räumliche Entartung beseitigenden äußeren Feldes parallel der z-Achse.

Wir betrachten nun zunächst wieder **Moleküle mit zwei gleichen Kernen**. Wie Hund gezeigt hat, gilt bei solchen für jede der Funktionen f_{ljn}

$$f_{ljn}(\xi, \eta, -\zeta, R) = \pm f_{ljn}(\xi, \eta, \zeta, R), \tag{6}$$

entsprechend einer Symmetrie der elektrischen Ladungsverteilung zu beiden Seiten der senkrecht durch die Mitte der Kernverbindungslinie gelegten Ebene. Eine Vertauschung der beiden Kerne wird dargestellt durch die

$$\text{Transformation } \alpha \begin{cases} \bar{\xi} = \xi, \ \bar{\eta} = -\eta, \ \bar{\zeta} = -\zeta, \ \bar{R} = R, \\ \bar{\vartheta} = \pi - \vartheta, \ \bar{\varphi} = \pi - \varphi, \ \bar{\psi} = \psi + \pi, \end{cases}$$

und Funktionen, die sich dieser Transformation gegenüber symmetrisch oder antisymmetrisch verhalten, sollen α-symmetrisch bzw. α-antisymmetrisch heißen.

Aus Gleichung (4), (5), (6) und (2) sieht man zunächst, daß im Falle $n = 0$ die den aufeinanderfolgenden Rotationszuständen j eines und desselben Elektronenzustands l zugeordneten Eigenfunktionen abwechselnd α-symmetrisch und α-antisymmetrisch sind. Ist $n \neq 0$, so können aus den $2(2j+1)$ dem Rotationszustande j des Elektronenzustands l zugehörigen Eigenfunktionen (3) $(2j+1)$ α-symmetrische und $(2j+1)$ α-antisymmetrische gebildet werden, nämlich

$$\left.\begin{array}{l} f_{ljn}(\xi, \eta, \zeta, R)\, \Theta_{jnm}(\vartheta)\, e^{i(n\varphi + m\psi)} \\ \pm f_{ljn}(\xi, -\eta, \zeta, R)\, \Theta_{j-n,m}(\vartheta)\, e^{i(-n\varphi + m\psi)}, \end{array}\right\} -j \leqq m \leqq j. \tag{7}$$

Ob diejenigen mit dem $+$-Zeichen oder diejenigen mit dem $-$-Zeichen die α-symmetrischen sind, hängt nach Gleichung (6) und (2) von f und von dem Werte von j ab. Jedenfalls stellen bei gegebenem l und veränderlichem j abwechselnd die Funktionen mit dem $+$-Zeichen und die mit dem $-$-Zeichen die α-symmetrischen Lösungen dar. Nun wird bei voller Berücksichtigung der von uns teilweise vernachlässigten Coriolis- und Zentrifugalkräfte der Rotationszustand j eines Elektronenzustands $l\,n$ für $n \neq 0$ in zwei Zustände aufgespalten, und wie Hund erläutert hat, sind dem einen die α-symmetrischen, dem anderen die α-antisymmetrischen unter den Funktionen (7) zuzuordnen. Auf diese Weise ist dann eine Einteilung aller Terme eines Moleküls mit zwei gleichen Kernen in α-symmetrische und α-antisymmetrische erreicht.

Die bisher erwähnten Resultate für Moleküle mit zwei gleichen Kernen sind die bereits von Hund abgeleiteten. Die Eigenfunktionen (4) und (7) haben aber auch die Eigenschaft, gegenüber der

$$\text{Transformation } \beta \begin{cases} \bar{\xi} = \xi, \ \bar{\eta} = -\eta, \ \bar{\zeta} = \zeta, \ \bar{R} = R, \\ \bar{\vartheta} = \pi - \vartheta, \ \bar{\varphi} = \pi - \varphi, \ \bar{\psi} = \psi + \pi \end{cases}$$

symmetrisch oder antisymmetrisch zu sein. Wir wollen sie β-symmetrisch bzw. β-antisymmetrisch nennen. Wieder hat man nach Gleichung (5) und (2) für $n = 0$ und einen gegebenen Elektronenzustand l bei veränderlichem j abwechselnd β-symmetrische und β-antisymmetrische Rotationszustände. Ist $n \neq 0$, so stellen bei gegebenem l und veränderlichem j abwechselnd die Funktionen (7) mit dem $+$-Zeichen und die mit dem $-$-Zeichen die β-symmetrischen Lösungen dar. Dies gilt nun aber auch für Moleküle mit ungleichen Kernen, denn die genannte Eigenschaft beruht nur auf der Gültigkeit der Gleichung (5) und (2). α-symmetrische und α-antisymmetrische Eigenfunktionen gibt es dagegen hier im allgemeinen nicht mehr, da die Relation (6) durchaus auf der Gleichheit der Kerne beruht. Daß auch bei Molekülen mit ungleichen

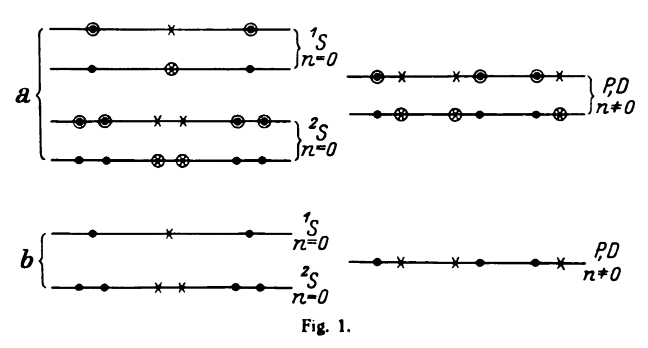


Fig. 1.

a) Moleküle mit gleichen Kernen. b) Moleküle mit ungleichen Kernen.

Kernen die Aufteilung der Eigenfunktionen im Falle $n \neq 0$ sich wirklich entsprechend Gleichung (7) vollzieht, derart, daß alle β-symmetrischen Eigenfunktionen dem einen, alle β-antisymmetrischen dem anderen der durch die Kernrotation getrennten Zustände zugeordnet werden, läßt sich plausibel machen, wenn man bedenkt, daß die Natur der die Aufspaltung in zwei Zustände bewirkenden Coriolis- und Zentrifugalkräfte bei Molekülen mit gleichen und solchen mit ungleichen Kernen nicht wesentlich verschieden ist*.

* Anmerkung bei der Korrektur. Es ist mir inzwischen gelungen, dies für den Fall $n = 1$ durch Anwendung der Störungsrechnung mit dem vernachlässigten Teil des Energieausdrucks als Störungsfunktion streng zu beweisen. Eine Aufspaltung tritt dabei erst in zweiter Näherung auf. Der Gang der Rechnung deutet auch auf die Richtigkeit des Gesagten bei größeren Werten von n hin, wobei sich allgemein eine Aufspaltung erst in $2n$-ter Näherung zu ergeben scheint.



Es sei schließlich das Auftreten der α- und β-Symmetrie bei Molekülen mit gleichen Kernen, der β-Symmetrie bei Molekülen mit ungleichen Kernen schematisch für die sukzessiven Rotationszustände j eines Elektronenzustands l in den Fällen $n = 0$ und $n \neq 0$ dargestellt (Fig. 1). Die Zeichen ● und × sollen allgemein β-symmetrisch bzw. β antisymmetrisch bedeuten. Bei den Molekülen mit gleichen Kernen bezeichne Anwesenheit von ○ α-Symmetrie, Abwesenheit α-Antisymmetrie. Was jeweilig die Symmetrie des ersten Zustandes in jeder Serie von Rotationszuständen ist, hängt nach Gleichung (5) und (6) von f ab. In der Zeichnung sind verschiedene Möglichkeiten eingetragen. Endlich sei bemerkt, daß wir ebenso wie von der α-Symmetrie auch von der β-Symmetrie eines Zustandes bei Anwesenheit eines Eigendrehimpulses der Elektronen reden können, indem wir uns denselben durch adiabatische Verminderung der Wechselwirkungsenergie entkoppelt denken, wodurch die Bewegung des Moleküls wieder die oben behandelte wird.

§ 2. Die Kombinationsregeln. Da nach Gleichung (1) x, y, z und folglich auch die Komponenten des elektrischen Moments $\mathfrak{P}$ α-symmetrische Funktionen sind, so folgt, daß bei Molekülen mit zwei gleichen Kernen die durch

$$\int \mathfrak{P}\, U_1\, U_2\, dv \tag{8}$$

bestimmten Amplituden eines Überganges zwischen zwei Zuständen mit den Eigenfunktionen U_1 und U_2 verschwinden, wenn einer dieser Zustände α-symmetrisch, der andere α-antisymmetrisch ist; ein schon von Hund gefolgertes Resultat.

Wenden wir uns zum Einfluß der β-Symmetrie auf die Kombinationen der Terme, der sich sowohl bei Molekülen mit gleichen wie bei solchen mit ungleichen Kernen in derselben Weise geltend macht. Die Quantenzahl n kann nur um 0 oder ± 1 springen, da andernfalls das Integral (8) verschwindet. Ändert sich n um ± 1, so geben bloß die Teile

$$\begin{aligned}
x_1 &= \xi \cos\varphi \cos\psi - \xi \cos\vartheta \sin\varphi \sin\psi - \eta \sin\varphi \cos\psi - \eta \cos\vartheta \cos\varphi \sin\psi,\\
y_1 &= \xi \cos\varphi \sin\psi + \xi \cos\vartheta \sin\varphi \cos\psi - \eta \sin\varphi \sin\psi + \eta \cos\vartheta \cos\varphi \cos\psi,\\
z_1 &= \xi \sin\vartheta \sin\varphi + \eta \sin\vartheta \cos\varphi
\end{aligned}$$

von x, y, z einen Beitrag zum Integral (8), und diese sind β-symmetrische Funktionen. Ändert sich n dagegen nicht, so geben nur die Teile

$$x_1 = \zeta \sin\vartheta \sin\psi, \qquad y_2 = -\zeta \sin\vartheta \cos\psi, \qquad z_2 = \zeta \cos\vartheta$$

einen Beitrag zum Integral (8), und diese sind β-antisymmetrische Funktionen. Wir sehen also:

Von den Übergängen zwischen den verschiedenen Rotationszuständen zweier Elektronenniveaus mit um 1 verschiedenem *n* ($S - P$, $P - D$) sind solche verboten, die β-symmetrische mit β-antisymmetrischen Termen verbinden; von den Übergängen zwischen den Rotationszuständen zweier Elektronenniveaus mit demselben *n* ($S - S$, $P - P$) sind gerade diese die einzigen, die auftreten.

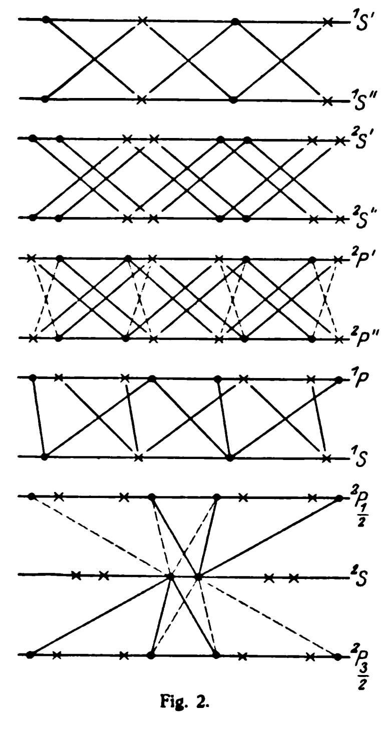


Fig. 2.

Eine direkte Folge hiervon ist ein Satz, der von Hund* schon früher für Moleküle mit gleichen Kernen auf Grund einer spezielleren Ableitung formuliert worden ist, und der lautet:

Denkt man sich die Terme eines Moleküls in irgend einem Schema als Punkte eingetragen und die auftretenden Linien als Verbindungsstrecken, so bilden diese Verbindungsstrecken niemals Vielecke mit ungerader Seitenzahl.

Die Zahl der Verbindungsstrecken in einem solchen Vieleck, die Übergängen entsprechen, bei denen sich *n* um ± 1 ändert, ist nämlich notwendig gerade. Die Zahl der Verbindungsstrecken, die Übergängen entsprechen, bei denen sich *n* nicht ändert, muß aber ebenfalls gerade sein, denn bei jedem derselben kommt man ja von einem β-symmetrischen zu einem β-antisymmetrischen Zustande oder umgekehrt, während bei den erstgenannten Übergängen die Art der β-Symmetrie erhalten bleibt.

Auf Grund der abgeleiteten Ergebnisse und der bekannten, sowohl für Moleküle mit gleichen wie mit ungleichen Kernen geltenden Auswahlregeln lassen sich alle von Hulthén (l. c.) angegebenen Resultate deuten. In Fig. 2 sind die besonderen Beispiele, die er diskutiert hat, in unserer Bezeichnungsweise dargestellt. Die von Czerny (l. c.) beobachteten

* F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 110, 1927.

reinen Rotationsspektren der Halogenwasserstoffe fallen übrigens auch unter unsere Regel. Hier haben wir es mit Übergängen zwischen den aufeinanderfolgenden Rotationszuständen eines ^1S-Zustandes zu tun, die, wie oben gezeigt, abwechselnd β-symmetrisch und β-antisymmetrisch sind. Diese Übergänge sind nun erlaubt, da ja n ungeändert bleibt. Zur weiteren Prüfung der Theorie wäre es erwünscht, die Feinstruktur dreier Banden zu untersuchen, die durch Übergänge zwischen je zweien von drei Elektronenzuständen entstehen. Das bis jetzt bekannte experimentelle Material bietet kein derartiges Beispiel. Es ist schließlich zu beachten, daß die Eigenfunktionen nur so lange genau β-symmetrisch bzw. β-antisymmetrisch sind, als sie durch den von uns vernachlässigten periodischen Teil der Coriolis- und Zentrifugalkräfte noch nicht wesentlich gestört werden, da die Schrödingersche Differentialgleichung bei voller Berücksichtigung dieser Kräfte im allgemeinen keine β-symmetrischen oder β-antisymmetrischen Lösungen mehr hat. Deshalb können unter Umständen Kombinationen, die nach unseren Regeln verboten wären, schwach auftreten, wie es z. B. bei einigen Banden von OH der Fall zu sein scheint*.

§ 3. Linearer Stark- und Zeemaneffekt der Feinstrukturkomponenten. Zur Untersuchung des Stark- und Zeemaneffekts der Feinstrukturkomponenten bedienen wir uns am besten der von Schrödinger** angegebenen Methode der Störungsrechnung. Dabei beschränken wir uns auf Singulettzustände, wo der Drehimpuls um die Kernverbindungslinie allein von den Elektronenbahnen herrührt. Im anderen Falle würden nämlich die komplizierten Koppelungsverhältnisse zu Ergebnissen führen, die experimentell nur schwer prüfbar wären. Dann lautet die Störungsenergie im elektrischen Felde E

$$-\Sigma e_k z_k E, \tag{9}$$

im magnetischen Felde H dagegen

$$\frac{e}{2\mu c} p_\varphi \cos\vartheta \,.\, H, \tag{10}$$

wo in (9) über alle Teilchen des Moleküls mit den Ladungen e_k zu summieren ist, während in (10) e die positive elektrische Elementarladung, μ die Elektronenmasse bedeutet. Auch sind in (10) Glieder vernachlässigt, die die Größenordnung des von der Kernrotation herrührenden magnetischen Moments haben. Da die Zustände des Moleküls in Ab-

* W. Watson, Nature **117**, 157, 1926; siehe die Arbeit von Hulthén, l. c.

** E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926; siehe besonders S. 451 ff.



wesenheit des äußeren Feldes entartet sind, handelt es sich darum, zu bestimmen, was für eine Aufspaltung stattfindet und welche Eigenfunktionen des ungestörten Systems den Aufspaltungstermen zuzuordnen sind.

Im elektrischen Felde sind bei Molekülen mit gleichen Kernen wegen des Verschwindens des permanenten elektrischen Moments lineare Effekte überhaupt nicht zu erwarten. Sieht man bei Molekülen mit ungleichen Kernen zunächst von der teilweisen Aufhebung der Entartung durch die Kernrotation im Falle $n \neq 0$ ab, d. h. schreibt man einem Zustand $l j n$ die $2(2j+1)$ Eigenfunktionen (3) zu, so findet man mittels des erwähnten Verfahrens, daß er in $2j+1$ Einzelzustände mit den Energien

$$-\frac{n m}{j(j+1)} P_{l j n} E, \quad -j \leqq m \leqq j \tag{11}$$

aufgespalten wird, denen je zwei Eigenfunktionen

$$f_{l j n}(\xi, \eta, \zeta, R)\, \Theta_{j n m}(\vartheta)\, e^{i(n\varphi + m\psi)},$$
$$f_{l j n}(\xi, -\eta, \zeta, R)\, \Theta_{j-n-m}(\vartheta)\, e^{-i(n\varphi + m\psi)}$$

entsprechen. Darin ist $P_{l j n}$ das permanente elektrische Moment des Moleküls. Die Formel (11) ist bereits früher von verschiedenen Seiten angegeben worden. Nimmt man nun an, daß die Kernrotation die Entartung schon teilweise aufgehoben hat, so daß man für $n \neq 0$ bei gegebenem $l j$ zwei Zustände mit den β-symmetrischen und β-antisymmetrischen Eigenfunktionen (7) hat, so zeigt es sich, daß gar keine mit der Feldstärke E proportionale Aufspaltung eintritt. Auch können keine in E linearen Änderungen in der Intensität der ursprünglichen Linien stattfinden, da hierzu erforderlich ist, daß es zwei erlaubte Übergänge gibt, die den Anfangs- und Endzustand der betrachteten Linie mit einem dritten Zustand verbinden. Drei solche, im Termschema ein Dreieck bildenden Übergänge gibt es aber nach einem oben abgeleiteten Satze nicht. Die beiden hier diskutierten Fälle entsprechen Werten von E für welche die Energie des Moleküls im elektrischen Felde groß bzw. klein gegen den Energieunterschied des Rotationsdubletts ist. Zwischen ihnen muß ein stetiger Übergang stattfinden, wie ihn Fig. 3 für einen Zustand mit $j = 2$ qualitativ darstellen dürfte.

Im magnetischen Felde erhält man, solange noch die $2(2j+1)$-fache Entartung besteht, aus einem Zustand $l j n$ wieder $(2j+1)$ Aufspaltungsterme mit den Energien

$$\frac{n^2 m}{j(j+1)} \cdot \frac{e h}{4 \pi c \mu} \cdot H, \quad -j \leqq m \leqq j, \tag{12}$$

und mit je zwei Eigenfunktionen

$$f_{ljn}(\xi,\ \eta,\ \zeta,\ R)\,\Theta_{jnm}(\vartheta)\,e^{i(n\varphi+m\psi)},$$
$$f_{ljn}(\xi,\ -\eta,\ \zeta,\ R)\,\Theta_{j-nm}(\vartheta)\,e^{i(-n\varphi+m\psi)}.$$

Denkt man sich durch die Kernrotation den $2(2j+1)$fach entarteten Zustand $l\,j\,n$ schon in zwei Zustände mit den Eigenfunktionen (7) zerlegt, so zeigt sich, daß die beiden sich ganz unabhängig voneinander in der durch Gleichung (12) ausgedrückten Weise in je $2j+1$ Zustände aufspalten, wobei ein Aufspaltungsterm des einen Zustands die Eigenfunktion

$$f_{ljn}(\xi,\ \eta,\ \zeta,\ R)\,\Theta_{jnm}(\vartheta)\,e^{i(n\varphi+m\psi)}$$
$$+f_{ljn}(\xi,\ -\eta,\ \zeta,\ R)\,\Theta_{j-nm}(\vartheta)\,e^{i(-n\varphi+m\psi)}$$

trägt, ein Aufspaltungsterm des anderen die Eigenfunktion

$$f_{ljn}(\xi,\ \eta,\ \zeta,\ R)\,\Theta_{jnm}(\vartheta)\,e^{i(n\varphi+m\psi)}$$
$$-f_{ljn}(\xi,\ -\eta,\ \zeta,\ R)\,\Theta_{j-nm}(\vartheta)\,e^{i(-n\varphi+m\psi)}.$$

In Fig. 4 ist das Verhalten eines solchen Rotationsdubletts bei wachsendem magnetischen Felde dargestellt.

Die hier angegebenen Resultate lassen sich vielleicht an den Banden der Hydride prüfen, deren Rotationsdublettabstände groß sind. Sie haben ferner Bedeutung bei der Diskussion des Kerr- und Faradayeffekts in Gasen, worauf an anderer Stelle eingegangen wird.

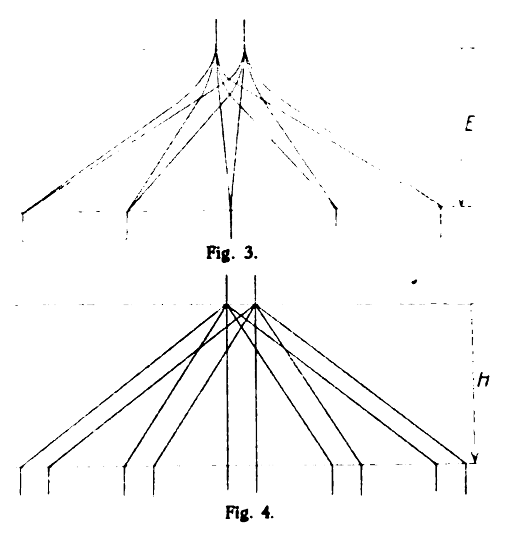


Fig. 3.

Fig. 4.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Dr. Hulthén bestens danken für die freundliche Unterstützung, die er mir bei der Erörterung des experimentellen Materials zu teil werden ließ, sowie die Erlaubnis, seine am Anfang zitierte Arbeit im Manuskripte zu sehen. Dem National Research Council und dem International Education Board bin ich für die Gewährung eines Reisestipendiums zu Dank verpflichtet, das mir einen Aufenthalt in Kopenhagen ermöglichte.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik.

Präzisionsmessungen in der K-Serie des Elements Rhodium.

Von **Filip Enger** in Upsala.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1927.)

Mit dem neuen Präzisions-Tubusspektrometer von Siegbahn und Larsson sind folgende K-Linien des Rhodiums in der ersten Ordnung ausgemessen worden: α_2, α_1, β_3, β_1, β_2. Die Linien α_1 und β_1 sind auch in der zweiten Ordnung gemessen und die Brechungsindizes in Kalkspat für die betreffenden Wellenlängen berechnet.

Im vorigen Jahre wurden im hiesigen Institut mehrere Präzisionsmessungen im kurzwelligen Gebiet der K- und L-Serien ausgeführt. In der K-Serie hat Larsson* die Elemente Mo und Fe und Kellström** die Elemente Pd und Ag untersucht. In der L-Serie sind zehn Elemente zwischen W und U von Friman*** und das Element Ta von Wennerlöf**** ausgemessen worden. Die vorliegende Arbeit, eine Untersuchung der Linien der K-Serie des Elements Rh, ist eine Fortsetzung dieser Präzisionsmessungen.

Alle diese Beobachtungen sind mit dem neuen, von Siegbahn und Larsson konstruierten Präzisions-Tubusspektrometer ausgeführt worden. Larsson† hat das Instrument und seine Einjustierung ausführlich beschrieben. Einige Verbesserungen der elektrischen Apparatur und Veränderungen der Pumpe sind von Kellström** mitgeteilt worden.

Die verwendete Hochspannung betrug 50 bis 60 kV und die Stromstärke 6 bis 8 mA. Als Gitter wurde Kalkspat benutzt, und zwar das von Larsson mit P. K. 2 bezeichnete Kristallexemplar. Alle Aufnahmen sind mit dem Tubus II ausgeführt worden, dessen Länge 622,11 mm beträgt.

Folgende Linien der K-Serie von Rhodium sind beobachtet worden: α_2, α_1, β_3, β_1, β_2. Die Messung von α_1 wurde nach der Siegbahnschen Umlegungsmethode ausgeführt, sowohl in der ersten als auch in der zweiten Ordnung. Wegen der großen erforderlichen Expositionsdauer habe ich den Glanzwinkel von β_1 in der ersten und in der zweiten Ordnung nicht auf diese Weise mit „symmetrischen" Doppelaufnahmen gemessen, sondern mit Doppelaufnahmen zusammen mit $K\alpha_1$ der ersten Ordnung. Der Glanzwinkel für $K\alpha_1$ der ersten Ordnung ist mit großer

* A. Larsson, Phil. Mag., Mai 1927; ZS. f. Phys. **41**, 507, 1927.

** G. Kellström, ZS. f. Phys. **41**, 516, 1927.

*** E. Friman, ebenda **39**, 813, 1926.

**** Ina Wennerlöf, ebenda **41**, 524, 1927.

† A. Larsson, Phil. Mag., Mai 1927.



Genauigkeit bestimmt, und der Fehler dieser Methode wird darum nicht wesentlich größer als der der symmetrischen Umlegungsmethode. Die Einstellung des Kristalls wurde durch Ablesung in jedem Mikroskop an fünf aufeinanderfolgenden Fünfminutenstrichen festgestellt. Jeder Teilstrich wurde dreimal abgelesen, und die Lage des Kristallkonus ergab sich also als der Durchschnittswert von 30 Ablesungen.

α_2 ist relativ zu α_1 und β_3 und β_2 relativ zu β_1 beobachtet worden. Für diese Messungen wurde die durch Differenzierung der Braggschen Gleichung erhaltene Formel

$$\Delta \lambda = 2 d \cos \varphi \Delta \varphi$$

benutzt. φ ist der Durchschnittswert der Glanzwinkel beider Linien und $\Delta \varphi = a/r$, wo a der Abstand der beiden Linien auf der Platte und r der Abstand zwischen Spalt und Platte ist.

Alle Glanzwinkelwerte wurden auf 18° C reduziert. Da der Ausdehnungskoeffizient des Kalkspats senkrecht zu den reflektierenden Atomebenen $1{,}04 \,.\, 10^{-5}$ ist, wird der Korrektionswinkel, in Sekunden ausgedrückt:

$$d \varphi = 2{,}15\ (t - 18)\ \mathrm{tg}\, \varphi.$$

Die Temperatur wurde während der Exposition drei- bis sechsmal abgelesen und der Durchschnittswert dieser Ablesungen bei der Berechnung der Temperaturkorrektion benutzt.

Die Expositionsdauer für eine einseitige Aufnahme betrug in der ersten Ordnung für α_1 und α_2 45 bis 60 Minuten, für β_1, β_2 und β_3 $4^1/_2$ Stunden; in der zweiten Ordnung für α_1 und α_2 3 Stunden, für β_1 und β_3 12 Stunden.

Die Platten wurden in einem Gaertnerschen Komparator ausgemessen. Dabei wurden an vier verschiedenen Stellen der Mikrometerschraube je fünf Ablesungen von jeder Linie gemacht.

Das Resultat der absoluten Messungen ist in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. In der Tabelle 1 ist $2\varphi_0 \pm 180^0$ der Drehwinkel des Kristalls zwischen den beiden Aufnahmen, a ist der Linienabstand auf der Platte, woraus der Korrektionswinkel $2 \Delta \varphi$ berechnet wird. In der Tabelle 2 ist φ_0 der Glanzwinkel von $K\alpha_1$ der ersten Ordnung, vermehrt um den Drehwinkel des Kristalls, und $\Delta \varphi$ der Korrektionswinkel, aus dem Linienabstand a berechnet. Tabelle 3 zeigt das Resultat der relativen Messungen.

Als Gitterkonstanten wurden in der ersten Ordnung $d = 3029{,}04$ und in der zweiten Ordnung $d = 3029{,}35$ X-E. angewendet, welcher



Tabelle 1. Rh $K\alpha_1$.

Nr. der Platte	Ordnung	$2\varphi_0$	a	$2\Delta\varphi$	Temperatur	φ_{18}	λ
E 2	1	11° 30′ 3,7″	1,0343	5′ 42,9″	19,4	5° 47′ 53,6″	612,020
4	1	11 29 48,3	1,0821	5 58,8	18,9	5 47 53,7	612,023
5	1	11 30 2,3	1,0444	5 46,3	18,2	5 47 54,1	612,034
6	1	11 30 10,8	1,0162	5 36,9	19,8	5 47 53,7	612,023
8	1	11 45 12,5	— 1,7092	9 26,7	19,7	5 47 53,3	612,011
10	1	11 44 29,8	— 1,5758	8 42,5	19,0	5 47 53,9	612,029
					Mittelwert:	5° 47′ 53,7″	612,023
E 7	2	23° 15′ 17,3″	0,6159	3′ 24,2″	18,9	11° 39′ 21,2″	612,029
9	2	23 15 16,0	0,6269	3 27,8	18,7	11 39 22,2	612,043
					Mittelwert:	11° 39′ 21,7″	612,036

Tabelle 2. Rh $K\beta_1$.

Nr. der Platte	Ordnung	φ_0	a	$\Delta\varphi$	Temperatur	φ_{18}	λ
E 11	1	5° 12′ 52,0″	— 0,6297	3′ 28,8″	18,6	5° 9′ 23,2″	544,472
12	1	4 57 56,5	2,0735	11 28,1	24,9	5 9 24,6	544,514
13	1	4 57 56,2	2,0755	11 28,1	23,6	5 9 24,3	544,503
14	1	5 12 57,0	— 0,6455	3 33,5	18,3	5 9 23,5	544,481
15	2	10 12 56,4	1,5098	8 20,6	19,0	10 21 15,3	544,475
16	2	10 12 52,8	1,5121	8 22,5	18,5	10 21 15,3	544,475
		Mittelwert in der ersten Ordnung:				5° 9′ 23,9″	544,491
		Mittelwert in der zweiten Ordnung:				10 21 15,3	544,475

Tabelle 3. (Relative Messungen.)

α_2 rel. α_1			
Nr. der Platte	Ordnung	a	$\Delta\lambda$
E 2	1	0,4470	4,330
4	1	0,4498	4,358
5	1	0,4479	4,339
6	1	0,4495	4,355
8	1	0,4491	4,351
10	1	0,4493	4,353
7	2	0,9117	4,347
9	2	0,9122	4,350
		Durchschnitt:	4,348
β_2 rel. β_1			
E 11	1	1,0882	10,556
12	1	1,0849	10,523
13	1	1.0855	10,529
14	1	1,0856	10,530
		Mittelwert:	10,534

β_3 rel. β_1			
Nr. der Platte	Ordnung	a	$\Delta\lambda$
E 11	1	0,0646	0,627
12	1	0,0631	0,612
13	1	0,0586	0,568
14	1	0,0605	0,586
15	2	0,1302	0.624
16	2	0,1243	0,595
		Mittelwert:	0,602
E 12	—	4,082	22′ 33,4″
		Glanzwinkel:	4° 35′ 13,4″

letzte Wert aus Siegbahn: The Spectroscopy of X-Rays, S. 26 erhalten ist. Wenn man in der zweiten Ordnung dieselbe Gitterkonstante wie in der ersten benutzt, werden die λ-Werte um etwa 0,06 X-E. kleiner ausfallen, was aus Tabelle 4 hervorgeht.

Tabelle 4.
Vergleichung der λ-Werte aus der ersten und der zweiten Ordnung.

Linie	λ_{I} $d = 3029{,}04$	λ_{II} (korr. Formel) $d = 3029{,}35$	λ_{II} (unkorr. Formel) $d = 3029{,}04$
Rh $K\alpha_1$	612,023	612,036	611,974
Rh $K\beta_1$	544,491	544,475	544,420

Tabelle 5.
Zusammenstellung der Meßresultate aus der ersten Ordnung.

Linie	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
Rh $K\alpha_2$	616,371	1478,44	38,4505
Rh $K\alpha_1$	612,023	1488,95	38,5869
Rh $K\beta_3$	545,093	1671,77	40,8873
Rh $K\beta_1$	544,491	1673,63	40,9099
Rh $K\beta_2$	533,957	1706,64	41,3114
Ag K-Kante	484,48	1880,90	43,6693

Tabelle 5 zeigt eine Zusammenstellung der Durchschnittswerte von λ aus der ersten Ordnung für sämtliche gemessenen Linien mit den entsprechenden ν/R- und $\sqrt{\nu/R}$-Werten ($\nu = 1/\lambda$). Für die Rydbergsche Konstante R ist der Paschensche Wert $\log R = 5{,}0403531$ benutzt.

Die Messungen von Leide*, die doch nicht so genau sein dürften wie die vorliegenden, gaben für α_2 die Wellenlänge 616,41, für α_1 612,05 und für β_2 534,13 X-E. Die Wellenlänge der $\beta_1\beta_3$-Dubletten, die er nicht separiert hat, ist zu 544,70 X-E. gemessen worden.

Die ermittelten Glanzwinkel aus der ersten und der zweiten Ordnung erlauben eine Berechnung der Brechungsexponenten (μ) in Kalkspat für die betreffenden Wellenlängen. Wenn man für eine Spektrallinie die Glanzwinkel φ_1 und φ_2 in den verschiedenen Ordnungen n_1 und n_2 gemessen hat, so kann man $\delta = 1 - \mu$ aus folgender Formel berechnen:

$$\delta = \frac{\dfrac{\sin\varphi_1}{n_1} - \dfrac{\sin\varphi_2}{n_2}}{\dfrac{1}{n_1\sin\varphi_1} - \dfrac{1}{n_2\sin\varphi_2}}.$$

* A. Leide, Diss. Lund 1925; ZS. f. Phys. **39**, 686, 1926.

Die Theorie gibt *

$$\delta = \frac{e^2 N}{2 \pi c^2 m \nu^2},$$

woraus für Kalkspat folgt:

$$\delta = 3{,}69 \,.\, 10^{10} \,.\, \lambda^2 \ (\lambda \text{ in cm}).$$

Tabelle 6 enthält das Resultat dieser Berechnungen. Der wahrscheinliche Fehler der experimentell gefundenen δ-Werte ist ziemlich groß, und man kann darum annehmen, daß diese Werte innerhalb der Fehlergrenzen mit den theoretisch berechneten übereinstimmen.

Tabelle 6.

Linie	φ_1	φ_2	$\delta_{\text{exp.}} \cdot 10^6$	$\frac{\delta_{\text{exp.}}}{\lambda^2} \cdot 10^{-10}$	$\delta_{\text{theor.}} \cdot 10^6$
Rh $K\alpha_1$	5° 47′ 53,7″	11° 39′ 21,7″	1,09	2,90	1,38
Rh $K\beta_1$	5 9 32,9	10 21 15,3	1,44	4,80	1,094

Tabelle 7.
Zusammenstellung der geschätzten Linienbreiten.

Linie	Ordnung 1		Ordnung 2		Ehrenberg und v. Susich
	b mm	X.E	b mm	X.E.	X.E.
Rh $K\alpha_1$	0,07	0,4	0,07	0,2	0,19
Rh $K\alpha_2$	0,06	0,3	0,07	0,2	—
Rh $K\beta_1$	—	—	0,07	0,2	0,25
Rh $K\beta_2$	0,05	0,2	—	—	—
Rh $K\beta_3$	—		0,07	0,2	0,30

Um eine Schätzung der Linienbreite zu erhalten, photometrierte ich die Platten E 7, E 12 und E 15 mit Hilfe eines neuen, von **Bäcklin** ** beschriebenen, registrierenden Mikrophotometers. Fig. 1 zeigt das Photogramm von E 7 bei 30facher Vergrößerung, einer doppelseitigen Aufnahme in der zweiten Ordnung der $K\alpha$-Dubletten, und Fig. 2 das Photogramm von E 15 bei 20facher Vergrößerung, die eine Aufnahme von $K\beta$ in der zweiten Ordnung zusammen mit $K\alpha$ in der ersten Ordnung ist und die auch einige Linien der L-Serie von Wolfram zeigt. Aus den Photogrammen geht hervor, daß die Linien β_1 und β_3 in der zweiten Ordnung beinahe vollständig separiert sind; in der ersten Ordnung ist

* M. Siegbahn, The Spectroscopy of X-Rays, S. 21—26. A. Larsson, ZS. f. Phys. **41**, 507, 1927.

** E. Bäcklin, ZS. f. Instrkde. **37**, 373, 1927.

die Separierung nicht groß genug, um eine Messung der Linienbreite zu erlauben. Tabelle 7 zeigt das Resultat dieser Schätzungen. b ist die Breite der Linien auf der Platte, gemessen auf der halben Höhe des Schwärzungsmaximums. Um $d\lambda$ zu erhalten, ist b um die Spaltbreite

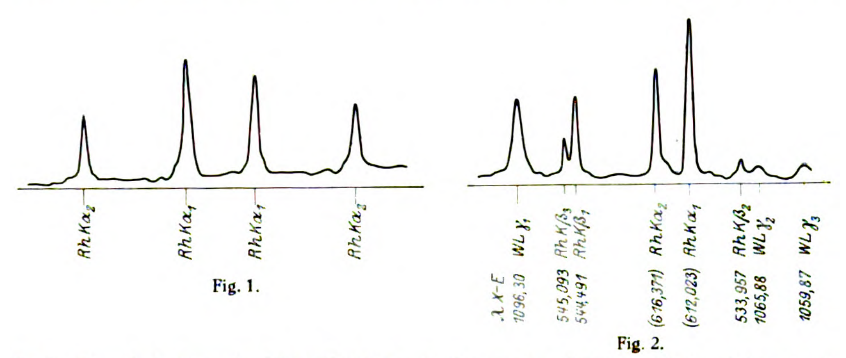


Fig. 1. Doppelaufnahme der Rh $K\alpha$-Dubletten in der zweiten Ordnung. Photometrierung mit 30facher Vergrößerung.

Fig. 2. Aufnahme von Rh $K\alpha$-Dubletten in der ersten Ordnung; Rh $K\beta_1\beta_2\beta_3$ in der zweiten Ordnung (nach Drehen der Platte). Bei der letztgenannten Aufnahme sind als Verunreinigungen von der Glühspirale auch einige Wolframlinien erhalten. Photometrierung mit 20facher Vergrößerung.

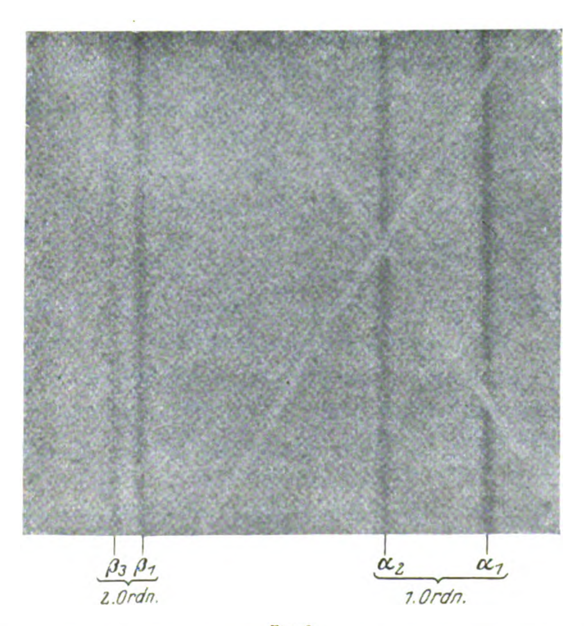


Fig. 3.

Aufnahme von Rh $K\alpha_1\alpha_2$ in der ersten und Rh $K\beta_1\beta_3$ in der zweiten Ordnung (nach Drehen der Platte). 33fache Vergrößerung der Platte.

0,03 mm vermindert und dieser Wert in X-E. umgerechnet. Zum Vergleich sind die von Ehrenberg und v. Susich* gefundenen Linienbreiten in die Tabelle eingetragen. Die Linienbreite auf den Platten ist vom Belichtungsgrad abhängig. Auf der Platte E 12 sind die $K\alpha$-Linien überexponiert und darum verbreitert, woraus der hohe Wert der Breite dieser Linien folgt. Selbstverständlich beanspruchen diese Schätzungen der Linienbreiten keinen großen Grad von Genauigkeit, sondern dienen nur dazu, die Größenordnung festzulegen.

Platte E 12 zeigt ganz deutlich die *K*-Absorptionskante vom Silber. Ich habe die Kante relativ zur $K\alpha_1$-Linie von Rhodium gemessen und das Resultat dieser Messung in die Tabellen 3 und 5 eingetragen.

Meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn, der mir diese Arbeit vorgeschlagen hat, möchte ich für sein Entgegenkommen und das große Interesse, das er für meine Arbeit gezeigt hat, herzlich danken.

Upsala, Phys. Inst. d. Unversität, November 1927.

* W. Ehrenberg und G. v. Susich, ZS. f. Phys. **42**, 823, 1927.

Zur Theorie der thermischen Emission und der Reflexion von Elektronen an Metallen.

Von **Lothar Nordheim** z. Z. in Cambridge.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1927.)

Es wird in Teil I die Richardson-Dushmansche Formel für Glühelektronen aus der Annahme abgeleitet, daß die Elektronen im Metallinnern ein Gas bilden, das der Fermi-Diracschen Statistik gehorcht. Es ergeben sich die bekannten Werte der Konstanten mit dem Unterschied, daß ein Faktor $G(1-\bar{R})$ hinzutritt, wobei G, das Gewicht eines Quantenzustandes, in Anbetracht des Elektronenimpulsmomentes gleich 2 zu nehmen ist, während $\bar{R}$ der mittlere Reflexionskoeffizient für Elektronen an der Oberfläche ist. In Teil II wird dann die Reflexion von Elektronen an Grenzflächen und Grenzschichten mit Hilfe der Quantenmechanik theoretisch berechnet. Die notwendige Bedingung für eine merkliche Reflexion ist ein sehr starkes Potentialgefälle in der Grenzschicht, während bei stetigerer Variation ein Analogon des Adiabatensatzes gilt. Für die Elektronenemission ergibt sich, daß bei Metallen mit reiner Oberfläche $G(1-\bar{R})$ annähernd gleich 1 wird, und sich daher der Einfluß der beiden Faktoren in Übereinstimmung mit den Beobachtungen gerade ziemlich genau kompensiert. Ferner läßt sich auch der Einfluß monomolekularer Oberflächenschichten qualitativ gut wiedergeben.

§ 1. Einleitung. Aus den Untersuchungen von Sommerfeld* und Pauli** geht hervor, daß man bereits eine recht befriedigende Theorie der metallischen Leitfähigkeit erhält, wenn man annimmt, daß eine Zahl von Elektronen im Innern der Metalle sich wie ein ideales Gas verhält, das der Fermi-Diracschen Statistik gehorcht. Wenn auch ein weiterer Fortschritt sicher nur durch ein genaueres Studium der Elektronenbewegung in den Metallen erzielt werden kann, so ist es zunächst ebenso wichtig, die Konsequenzen der einfachsten Vorstellungen zu ziehen, und zu sehen, welche Ergebnisse von speziellen Annahmen über die Struktur der Körper unabhängig sind. Das nächstliegende Problem nach der Leitfähigkeit, ist dann das der Emission von Elektronen aus erhitzten Metallen. Wir werden nun zeigen, daß auch hier bereits die allereinfachsten Vorstellungen zusammen mit der Fermi-Diracschen

* A. Sommerfeld, Naturw. **15**, 825, 1927. Wie ich nach Fertigstellung dieser Arbeit erfahre, hat Sommerfeld in einer weiteren in Vorbereitung befindlichen Mitteilung ebenfalls den Richardson-Effekt mit behandelt und die Dushmannsche Formel abgeleitet. Der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit, nämlich die Diskussion einiger charakteristischer quantenmechanischer Züge, wird hierdurch nicht berührt.

** W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927.



Statistik ausreichen, um die Richardsonsche Formel mit den besten bisherigen theoretischen Werten der Konstanten zu gewinnen.

In das Resultat geht dann noch das Reflexionsvermögen der Metalloberfläche für auftreffende Elektronen ein, und es soll deshalb dieses auch sonst wichtige Problem in Teil II mit den Methoden der Quantenmechanik behandelt werden. Es ergibt sich, daß eine Reflexion von Elektronen an einer Grenzschicht mindestens eine Unstetigkeit bzw. einen sehr starken Gradienten der Ableitung des Potentials in der Richtung senkrecht zu der Grenzschicht erfordert. Die extremen Fälle sind also einerseits Stetigkeit auch der Kraft, in dem überhaupt keine Reflexion eintritt, und andererseits ein endlicher Sprung des Potentials selbst, in dem etwa $^3/_4$ aller Elektronen reflektiert wird. Die Beobachtungsergebnisse zeigen, daß bei reinen Metallen dieser Maximalbetrag ziemlich erreicht wird, und daher der Potentialverlauf in der Grenzschicht durch eine Treppenstufe mit abgerundeten Ecken gut approximiert werden dürfte. Es wird ferner noch der Fall einer dünnen Oberflächenschicht diskutiert, soweit eine solche durch einen Potentialverlauf mit zwei Sprungstellen angenähert werden kann. Auch hier geben die Resultate zum mindesten qualitativ einen guten Anhaltspunkt zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen.

Teil I. Die Richardsonsche Formel.

§ 2. Die Geschwindigkeitsverteilung im Fermi-Dirac-Gas. Die einfachste Annahme, die sich über das Zustandekommen der Elektronenemission machen läßt, ist offenbar folgende. Innerhalb des emittierenden Körpers haben wir ein Elektronengas mit einer bestimmten Geschwindigkeitsverteilung, das zusammengehalten wird durch eine bestimmte endliche Potentialdifferenz u gegen das Vakuum im Außenraum. Trifft nun ein Elektron mit der Energie A der Normalkomponente der Geschwindigkeit (es wird in Teil II gezeigt werden, daß nur diese maßgebend ist) auf die Grenzfläche auf, so besteht eine Wahrscheinlichkeit $D(A)$, daß es durchgelassen, und $R = 1 - D$, daß es reflektiert wird. Sei daher $N(A)\,d\,A$ die Zahl der Elektronen mit einer Energie der Normalkomponente der Geschwindigkeit zwischen A und $A + d\,A$, die in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit der Grenzfläche auftrifft, so ist offenbar

$$Z = \int_0^\infty N(A)\,D(A)\,d\,A \tag{1}$$

die Gesamtzahl der austretenden Elektronen, und

$$i = eZ \tag{2}$$

die maximale erreichbare Stromdichte. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Formel ist natürlich, daß einerseits ein so starkes äußeres Feld angelegt ist, daß sofort alle austretenden Elektronen abgesaugt werden, und keine hindernde Raumladung besteht, und andererseits, daß auch die austretende Stromdichte nicht so groß ist, daß der Widerstand gegen die Heranführung der Elektronen im Innern des Metalls berücksichtigt werden muß. Über $D(A)$ läßt sich ferner von vornherein die Aussage machen, daß es für $A < U$ verschwinden muß. Die bisherigen Theorien der Elektronenemission waren nun meistens auf thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen aufgebaut. Es erscheint aber durchaus zweckmäßig, zu versuchen, diesen Vorgang, der offenbar selbst kein Gleichgewichtsvorgang ist, direkt zu behandeln.

Wir haben aber zunächst $N(A)$ zu berechnen. Die Theorie des Fermi-Dirac-Gases ist von verschiedenen Autoren ausführlich gegeben worden*. Man findet für die Zahl $n(E)\,dE$ der Atome, d. h. hier der Elektronen, in der Volumeneinheit mit einer Energie zwischen E und $E + dE$

$$n(E)\,dE = \frac{2\pi(2m)^{3/2}G}{h^3}\,\frac{\sqrt{E}\,dE}{e^{E/kT+\alpha}+1}. \tag{3}$$

Man erhält diese Formel, indem man die Zahl

$$Z(E)\,dE = V\,\frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3}\,E^{1/2}\,dE \tag{3a}$$

der Quantenzustände mit einer Energie zwischen E und $E + dE$ mit dem Mittelwert $\bar{n}_s$ der Zahl der Atome in einem einzelnen Quantenzustand mit der Energie E_s

$$\bar{n}_s = \frac{G}{e^{E_s/kT+\alpha}+1} \tag{3b}$$

multipliziert und durch das Volumen V dividiert ($\bar{n}_s \leqq g$).

Hier ist h die Plancksche Konstante, m die Masse eines Elektrons und G das statistische Gewicht eines einzelnen Quantenzustandes. Für Elektronen wird man in Anbetracht ihres Impulsmomentes aller Wahrscheinlichkeit $G = 2$ anzunehmen haben. Die Bedeutung von α ist endlich

$$\alpha = -\frac{\psi + pV}{NkT} = -(\psi + pv)/kT = -\mu/kT, \tag{4}$$

* E. Fermi, ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926; R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 432, 1926; W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927.

wo Ψ die freie Energie des ganzen Gases, N die Gesamtzahl der Atome, $v = V/N$, und daher μ die freie Energie pro Atom bedeutet. ψ ist also einfach das thermodynamische Potential pro Atom des Gases. Für den Fall großer Entartung, d. h. merklicher Abweichung von den klassischen idealen Gasgesetzen, wird dabei angenähert

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT} = -\frac{1}{8}\left(\frac{6}{\pi}\frac{N}{VG}\right)^{2/3}\frac{h^2}{mkT} + \cdots \tag{5}$$

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser letzten Beziehung ist, daß der resultierende (negative) Wert von α sehr groß wird. Dies ist für den Fall der Metallelektronen sicher gewährleistet, denn durch Einsetzen der bekannten Werte

$$h = 6{,}54 \,.\, 10^{-27}; \quad m = 0{,}902 \,.\, 10^{-27}; \quad k = 1{,}37 \,.\, 10^{-16}$$

findet man

$$\mu = 9{,}1 \,.\, 10^{-27}\left(\frac{n}{G}\right)^{2/3}, \tag{6}$$

und daher unter der plausiblen Annahme, daß annähernd jedes Metallatom ein Elektron frei gibt, und daher $\frac{N}{V}$ von der Größenordnung 10^{23} ist,

$$\mu \sim 1{,}2 \,.\, 10^{-11}, \quad \frac{\mu}{k} \sim 1 \,.\, 10^{5}, \tag{6a}$$

so daß α auch für Werte von $T = 1000$ bis 2000^0 von der Größenordnung 100 wird.

Die spezielle Form (5) von α erhält man natürlich nur, wenn die Kraftwirkungen zwischen den Atomen (und bei den Elektronen die Wechselwirkung mit den Metallatomen) vernachlässigt werden darf. Sie ist also sicher nicht richtig, doch wird sie wohl die richtige Größenordnung liefern. Die Formel (3) dürfte aber auf jeden Fall bestehen bleiben, nur daß eben für α bzw. μ der entsprechende Wert einzusetzen ist.

Aus (3) findet man nun die gesuchte Funktion $N(A)$ wie folgt. Es ist zunächst offensichtlich die Zahl der Elektronen in der Volumeneinheit mit einer Energie zwischen E und $E + dE$, deren Bewegungsrichtung in den Raumwinkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ und φ und $\varphi + d\varphi$ fällt (wir benutzen gewöhnliche Polarkoordinaten, die Polarachse sei die x-Achse):

$$\frac{n(E)}{4\pi}\, dE \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi,$$

und daher wegen $E = m/2\, v^2$ die Zahl der Atome mit einer Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ und der Richtung ϑ, φ

$$\frac{m^3 G}{h^3} \frac{v^2 \sin\vartheta}{e^{\left[\frac{m}{2} v^2 - \mu\right]/kT} + 1}\, dv\, d\vartheta\, d\varphi.$$

Gehen wir zu rechtwinkligen Koordinaten über, in denen die Geschwindigkeitskomponenten bzw. ξ, η, ζ seien, so wird

$$v^2 \sin\vartheta\, dv\, d\vartheta\, d\varphi = d\xi\, d\eta\, d\zeta,$$

und daher

$$n(\xi, \eta, \zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \frac{m^3 G}{h^3} \frac{d\xi\, d\eta\, d\zeta}{e^{\left[\frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - \mu\right]/kT} + 1} \tag{7}$$

die Geschwindigkeitsverteilung im Fermi-Dirac-Gas. Es ist hervorzuheben, daß für dieses die Wahrscheinlichkeiten der Geschwindigkeitskomponenten nach verschiedenen Richtungen nicht unabhängig voneinander sind, wie im Maxwellschen Fall, wo $n(\xi, \eta, \zeta)$ ein Produkt aus 3 Funktionen von ξ bzw. η und ζ ist.

Es ist demnach die Dichte der Elektronen mit einer x-Komponente der Geschwindigkeit zwischen ξ und $\xi + d\xi$

$$n(\xi)\, d\xi = \frac{m^3 G}{h^3} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\eta\, d\zeta}{e^{\left[\frac{m}{2}(\zeta^2 + \eta^2 + \xi^2) - \mu\right]/kT} + 1} \right\} d\xi = \frac{m^3 G}{h^3} J(\xi)\, d\xi.$$

Das Integral J formen wir wie folgt um

$$J = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{\varrho\, d\varrho\, d\psi}{e^{\left[\frac{m}{2}(\xi^2 + \varrho^2) - \mu\right]/kT} + 1} = 2\pi \int_0^{\infty} \frac{\varrho\, d\varrho}{e^{\left[\frac{m}{2}(\xi^2 + \varrho^2) - \mu\right]/kT} + 1}.$$

Führen wir hier die neue Variable $y = \frac{m \varrho^2}{kT}$ ein, so wird

$$J = \frac{2\pi kT}{m} L(\beta),$$

wo

$$L(\beta) = \int_0^{\infty} \frac{dy}{e^{\beta + y} + 1}; \qquad \beta = \left(\frac{m}{2}\xi^2 - \mu\right)/kT, \tag{8}$$

und demnach

$$n(\xi)\, d\xi = \frac{2\pi m^2}{h^3} kT L(\beta)\, d\xi. \tag{9}$$

Führen wir wieder die Energie der x-Komponente der Bewegung $A = \frac{m}{2}\xi^2$ ein, so erhalten wir

$$n(A)\,d\,A = \frac{\pi \sqrt{2}\, m^{2/3} G}{h^3}\,\frac{k\,T}{\sqrt{A}}\;L\left(\frac{A-\mu}{k\,T}\right). \tag{10}$$

Dies ist die Dichte, d. h. die Zahl in der Volumeneinheit, der A-Elektronen. Die Zahl $N(A)\,d\,A$ der A-Elektronen, die in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit einer Fläche $x =$ konst. auftreffen, erhält man offensichtlich durch Multiplikation mit der Geschwindigkeit $\xi = \sqrt{\frac{2\,A}{m}}$, und es ist also endlich

$$N(A) = n(A)\sqrt{\frac{2\,A}{m}} = \frac{2\,\pi\,m\,G}{h^3}\,k\,T\;L\left(\frac{A-\mu}{k\,T}\right). \tag{11}$$

§ 3. Die Richardsonsche Formel. Damit läßt sich nun nach den eingangs entwickelten Vorstellungen die Zahl der emittierten Elektronen oder der Sättigungsstrom sofort angeben. Nach (1), (2) und (11) erhalten wir unter Berücksichtigung von $D(A) = 0$ für $A < U$

$$i = \frac{2\,\pi\,m\,G\,e}{h^3}\,k\,T\int\limits_U^\infty D(A)\;L\left(\frac{A-\mu}{k\,T}\right)d\,A. \tag{12}$$

Führen wir an Stelle von A die Energie der entsprechenden austretenden Elektronen $X = A - U$ ein, so wird nach (8)

$$i = \frac{2\,\pi\,m\,e\,G}{h^3}\,k\,T\int\limits_0^\infty D(X)\left(\int\limits_0^\infty \frac{d\,y}{e^{[X+(U-\mu)]/k\,T+y}+1}\right)d\,X. \tag{13}$$

Nun muß offenbar die Potentialschwelle U größer sein als das thermodynamische Potential μ eines Elektrons, da sonst die Elektronen überhaupt nicht im Innern des Metalls verbleiben könnten. $U - \mu$ wird also positiv sein, und wegen des sehr großen Faktors $1/k\,T$ ist also für alle Werte von X und y der Exponent von e in Formel (13) als groß anzunehmen, und man kann daher nach $e^{-[X+(U-\mu)]/k\,T}$ entwickeln. Es ist nun für große α

$$\int\limits_0^\infty \frac{d\,y}{e^{\alpha+y}+1} = e^{-\alpha} - \frac{1}{2}e^{-2\alpha} + \frac{1}{3}e^{-3\alpha} - + \cdots \tag{14}$$

und somit, da schon das erste Glied eine sehr gute Näherung gibt,

$$i = \frac{2\,\pi\,m\,e\,G}{h^3}\,k\,T\;e^{-\frac{(U-\mu)}{k\,T}}\int\limits_0^\infty D(X)\,e^{-\frac{X}{k\,T}}\,d\,X. \tag{15}$$

Man kann hierin $D(X)$ auch als den Absorptionskoeffizienten (d. h. $R(X) = 1 - D$ als den Reflexionskoeffizienten) des Metalls gegenüber von außen mit der Energie X auftreffenden Elektronen auffassen, da dieser aus allgemein thermodynamischen Gründen gleich dem Emissionskoeffizienten $D(A - U)$ sein muß. Dasselbe Resultat folgt natürlich auch aus der Theorie der Reflexion, wie in Teil II gezeigt wird.

Führen wir in dem Integral in (15) $x = \frac{X}{kT}$ als neue Variable ein, d. h. messen wir die Energie der austretenden Elektronen in Einheiten kT, so erhalten wir als endgültiges Resultat

$$i = \frac{2\pi m e G}{h^3} (kT)^2 e^{-\frac{U-\mu}{kT}} \int_0^\infty D(kTx)\, e^{-x}\, dx. \tag{16}$$

Setzen wir den Mittelwert von D

$$\int_0^\infty D(kTx)\, e^{-x}\, dx = \overline{D}(T), \tag{17}$$

so wird also

$$i = \frac{2\pi m e k^2}{h^3} G \overline{D} T^2 e^{-\frac{U-\mu}{kT}}. \tag{18}$$

Hierin kann $\overline{D}$ natürlich noch von T abhängen.

(18) ist die wohlbekannte Formel von Dushman* mit allen Verfeinerungen von v. Laue** und Schottky***. Neu ist nur der Faktor G, auf dessen theoretische Notwendigkeit mich Herr Dr. R. H. Fowler aufmerksam gemacht hat. Die Erfahrung hat nun gezeigt, wie in den eben zitierten Untersuchungen dargestellt, daß für ganz reine Metalle die Emission sehr gut durch die Formel

$$i = A T^2 e^{-b/T} \tag{19}$$

wiedergegeben wird, wo A**** in guter Annäherung gleich $2\pi m e k^2/h^3$, dagegen b eine individuelle Materialkonstante ist. Das erfordert, daß der Faktor $G\overline{D}$ angenähert gleich 1 ist, und da man doch wohl $G = 2$ anzunehmen hat, so folgt, daß etwa die Hälfte aller Elektronen normaler-

* S. Dushman, Phys. Rev. (A) **21**, 623, 1923.
** M. v. Laue, Handbuch d. Radiologie, Bd. VI.
*** W. Schottky, ZS. f. Phys. **34**, 645, 1925.
**** Dieses A ist natürlich nicht mit dem in den Formeln (1) bis (13) identisch, doch ist eine Verwechslung wohl kaum zu befürchten.

weise reflektiert wird. Man weiß nun, daß die Elektronenemission stark von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt, und hierfür ist neben einer eventuellen Beeinflussung der Austrittsarbeit U auch sicher eine Änderung von $\overline{D}$ verantwortlich. Wir werden deshalb in Teil II untersuchen, was sich von theoretischem Standpunkt über die Reflexion von Elektronen aussagen läßt. Eine Temperaturabhängigkeit von $\overline{D}$, die an sich bestimmt zu erwarten ist, läßt sich gegenwärtig leider nicht experimentell untersuchen, da wegen des überwiegenden Einflusses des Exponentialfaktors in (19) es bekanntlich nicht möglich ist, experimentell zu unterscheiden, welchen Exponenten von T man zu nehmen hat, und die Beobachtungen z. B. ebensogut durch die ursprüngliche Richardsonsche Formel

$$i = C T^{1/2} e^{-d/T} \tag{19a}$$

wiedergegeben werden, mit nur entsprechenden anderen Konstanten C und d.

Für U ist der maximale Wert des zu überwindenden Potentialunterschiedes zu nehmen, unter Einschluß auch z. B. der Bildkräfte. Über den Wert von μ gibt nach (5) die Theorie der idealen Gase einen angenäherten Aufschluß, der gefundene Wert (6a) entspricht einer Energie von etwa 8 Volt. Dies mag ziemlich hoch erscheinen, da ja die Potentialdifferenz U noch größer sein muß, die man auch etwa gleich einigen wenigen Volt annahm. Tatsächlich messen kann man aber ja in jedem Falle nur die Differenz $U - \mu$, die nicht so groß zu sein braucht. Außerdem ist die Formel (5) für μ höchstens nur angenähert richtig, und eine der wichtigsten Aufgaben der Theorie der Metallelektronen ist eine bessere Bestimmung dieser Größe.

Das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung der austretenden Elektronen ergibt sich aus (15) durch Fortlassen der Integration und Division durch e

$$n(X)\,dX = N(A-U)\,D(A)\,dA = \frac{2\pi m G}{h^3} k T\, e^{-\frac{U-u}{kT}} D(X)\, e^{-\frac{X}{kT}} d(X). \tag{20}$$

Es ist also nur dann von der Maxwellschen Form, wenn D unabhängig von der Geschwindigkeit ist. Dies erklärt sich daraus, daß wir nicht einen Gleichgewichtszustand betrachten. Untersucht man dagegen die Geschwindigkeitsverteilung in einer Elektronenatmosphäre im Gleichgewicht mit den Metallelektronen, so findet man natürlich die Maxwellsche, da die Elektronendichte in einer solchen Atmosphäre so gering ist, daß die Entartung sich nicht bemerkbar macht. Man hat also dann den interessanten Fall des Gleichgewichtes zwischen einem Gas in der

Maxwellschen und einem in der Fermi-Diracschen Verteilung*. Dies ist natürlich nur möglich infolge des großen Potentialunterschiedes zwischen den beiden Gebieten.

Teil II. Die Reflexion von Elektronen an Grenzflächen.

§ 4. Die asymptotische Form der Wellenfunktion und das Analogon des Adiabatensatzes für Translationsbewegungen. Wir gehen jetzt dazu über, zu untersuchen, ob sich nicht aus theoretischen Erwägungen Aussagen über den Reflexions- bzw. Emissionskoeffizienten von Metallen gegenüber Elektronen machen lassen. Der Weg hierzu ist nach der Quantenmechanik vorgeschrieben. Die Grenze zwischen Metall und Vakuum ist gekennzeichnet als eine Schicht, in der das Potential sich sehr rasch um erhebliche Beträge ändert, und man erhält die gewünschten Werte offenbar, wenn es gelingt, die Zerstreuung, Reflexion und Brechung der den auftreffenden Elektronen entsprechenden Schrödingerwellen an einer solchen Schicht zu berechnen.

Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß das Potential nur in der Richtung normal zu der Grenzfläche, es sei dies die x-Richtung, variiere, aber in Schichten konstanter Tiefe konstant sei, d. h. wir berücksichtigen nicht die atomistische Struktur der Oberfläche selbst. Dann läßt sich die Schrödingersche Differentialgleichung für die Elektronenbewegung

$$\Delta \psi + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (W - U) \psi = 0 \tag{21}$$

durch den Ansatz

$$\psi (x, y, z) = \psi (x) e^{\frac{2 \pi i}{h} (k_y + k_z)}$$

separieren, und man hat für $\psi(x)$ die gewöhnliche Differentialgleichung

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2 \psi}{d x^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (A - U(x)) \psi = 0, \\ A = W - (k_y^2 + k_z^2). \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

A ist dabei die Energie der x-Komponente der Bewegung, d. h. gleich $\frac{m}{2} \xi^2$.

Wir nehmen nun an, daß sowohl für große negative, als auch positive x das Potential $U(x)$ konstant werde, und zwar sei, was keine Einschränkung der Allgemeinheit bedeutet

$$\lim_{x = -\infty} U(x) = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{x = +\infty} U(x) = C.$$

* Siehe eine im Erscheinen befindliche Arbeit von R. H. Fowler in den Proc. Roy. Soc., in der die Richardson-Dushmansche Formel (18) auf Grund einer solchen Gleichgewichtsbetrachtung mittels einer allgemeinen statistischen Methode abgeleitet wird.

Dazwischen möge U einen beliebigen Verlauf haben, doch wollen wir zunächst voraussetzen, daß $|C|$ und ebenso $|U|$ überall kleiner als $A, (A > 0)$, seien, so daß die Differentialgleichung überall einer Translationsbewegung entspricht.

Für sehr große $|x|$ muß dann die Lösung von (22) in die Lösung der Differentialgleichung für die gewöhnliche Translationsbewegung mit konstantem U übergehen, und daher von der folgenden Form sein:

$$x < 0 \qquad\qquad\qquad x > 0$$

$$\psi = a\, e^{-i\varkappa x\sqrt{A}} + a'\, e^{+i\varkappa x\sqrt{A}}, \quad \psi = b\, e^{-i\varkappa x\sqrt{A-C}} + b'\, e^{+i\varkappa x\sqrt{A-C}}.$$

$$\left(\varkappa^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\right). \tag{23}$$

a, a', b und b' sind dabei Konstante, die auch komplexe Werte haben können, und es bedeutet $|a|^2$ die Dichte eines Stromes von $-\infty$ mit der Geschwindigkeit $v = \sqrt{\frac{2A}{m}}$ einlaufender Elektronen, $|b|^2$ die Dichte eines Elektronenstroms, der mit der Geschwindigkeit $\sqrt{\frac{2(A-C)}{m}}$ nach $+\infty$ ausläuft, während $|a'|^2$ bzw. $|b'|^2$ nach $-\infty$ auslaufende, bzw. von $+\infty$ einlaufende Ströme bedeuten.

Die Aufgabe ist nun, die beiden asymptotischen Lösungen (23) aneinander anzuschließen, d. h. z. B. aus gegebenen a und a' die entsprechenden Werte von b und b' zu berechnen, und damit die Veränderungen, die ein Elektronenstrom mit dem Eigenwert A beim Durchgang durch die Potentialschicht erleidet. Die gewöhnliche Störungstheorie reicht nun hierzu offenbar nicht aus, da man nicht voraussetzen darf, daß U überall klein gegen A ist, da gerade das Verhalten langsamer Elektronen besonderes Interesse bietet. Es gelingt aber, mit dem folgenden Verfahren sehr gute Näherungen zu erzielen*.

Die Konstante $\frac{8\pi^2 m}{h^2} = \varkappa^2 = 1{,}67 \,.\, 10^{27}$ ist sehr groß, und es liegt daher nahe, eine Entwicklung nach fallenden Potenzen von $\varkappa$ zu versuchen. Unsere Differentialgleichung lautet etwas anders geschrieben

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \varkappa^2\chi\psi = 0, \\ \varkappa^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}, \qquad \chi(x) = W - U, \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

* Die Methode stammt von Horn, Math. Ann. **52**, 340, 1899, und ist von H. Jeffreys, Proc. London Math. Soc. (2) **23**, 428, 1924, weiter ausgebaut worden. Ich verdanke die Kenntnis dieser Arbeiten Herrn N. Mott.

wir machen nun den Ansatz

$$\psi(x) = \varphi(x)\, e^{i\varkappa\omega}\left(1 + \frac{f_1}{\varkappa} + \frac{f_2}{\varkappa^2} + \cdots\right), \tag{25}$$

wo φ, ω, f, usw. Funktionen von x sein können. Man bekommt nun durch Einsetzen folgende Koeffizienten der einzelnen Potenzen von $\varkappa$, von denen jeder für sich verschwinden muß.

$$\left.\begin{aligned}
&\text{a) } \varkappa^2: -\omega'^2\varphi + \varphi\chi = 0, \quad \text{also} \quad \omega'^2 = \chi,\\
&\text{b) } \varkappa: 2\omega'\varphi' + \omega''\varphi = 0, \quad \text{also} \quad \frac{\varphi'}{\varphi} = -\frac{\omega''}{\omega'},\\
&\text{c) } \varkappa^0: \varphi'' + i\varphi f_1'\omega = 0, \quad \text{also} \quad f_1' = \frac{2i\varphi''}{\varphi\omega'}.\\
&\quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Hierbei bedeutet der Strich wie üblich die Ableitung nach x, und bei Aufstellung der einzelnen Beziehungen ist bereits von den vorangehenden Gebrauch gemacht worden. Die Gleichungen (26) erlauben nun die sukzessive Bestimmung der gerechten Funktionen durch Quadraturen, und zwar findet man aus (26 a) und (26 b)

$$\left.\begin{aligned}
&\text{a) } \omega = \pm\int \chi^{1/2}\, dx,\\
&\text{b) } \varphi = \omega'^{-1/2} = \chi^{-1/4},
\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

und es wird daher näherungsweise die Lösung von (24)

$$\psi = \chi^{-1/4}\, e^{\pm i\varkappa \int^{x} \chi^{1/2}\, dx}, \tag{28}$$

wo die untere Grenze des Integrals noch beliebig ist. Der Fehler in dieser Näherung dürfte von der Größenordnung $1/\varkappa$ sein, und daher die Approximation im Falle der Quantenmechanik sehr gut. Die Methode versagt, wenn χ in dem untersuchten Intervall eine Nullstelle hat, da dann nach (26 c) f_1' unendlich wird. Wie Jeffreys gezeigt hat, kann man aber auch diesen Fall durch eine geeignete Entwicklung in der Umgebung der Nullstelle behandeln. Wir kommen darauf noch kurz zurück.

Mit Hilfe von (28) erhält man nun die allgemeine Lösung der Schrödingergleichung (22) in der Grenzschicht in der folgenden Form

$$\psi = c\,(W - U)^{-1/4}\, e^{-i\varkappa\int_0^x (W-U)^{1/2}\, dx} + c'\,(W - U)^{-1/4}\, e^{+i\varkappa\int_0^x (W-U)^{1/2}\, dx}, \tag{29}$$

wo c und c' wieder beliebige komplexe Konstante sind.

Die Bedeutung der Konstanten c und c' erhellt aus dem Vergleich mit dem im Unendlichen gültigen Lösungen (23), (29) geht bis auf belanglose Phasenfaktoren in diese über, wenn man

$$\begin{aligned} |c| &= |a|\, W^{1/4}, \qquad |b| = |c|\,(W - C)^{-1/4}, \\ |c'| &= |a'|\, W^{1/4}, \qquad |b'| = |c'|\,(W - C)^{-1/4} \end{aligned} \tag{30}$$

setzt. Hiermit haben wir schon den gesuchten Zusammenhang zwischen den a und b, und zwar ist

$$\frac{|a|^2}{|b|^2} = \frac{|a'|^2}{|b'|^2} = \frac{\sqrt{A - C}}{\sqrt{A}}, \tag{31}$$

d. h., das Dichteverhältnis der Elektronenströme vor und nach Passieren der Potentialschicht ist umgekehrt proportional zu den Geschwindigkeiten der Elektronen in diesen Gebieten. Das heißt aber, daß die Zahl der in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit hindurchgehenden Elektronen für $+\infty$ und $-\infty$ gleich ist. Es tritt also in dem Gültigkeitsbereich der Lösung (29) überhaupt keine Streuung bzw. Reflexion auf, sondern alle auftreffenden Elektronen gehen glatt durch. Es entspricht dieses Resultat dem Adiabatensatz.

Allgemein läßt sich offenbar das Quadrat des absoluten Betrages des Koeffizienten von $\chi^{-1/4} e^{-i\varkappa \int^x \chi^{1/2} dx}$ in (29) bei entsprechender Normierung als Stromstärke (d. h. eben Dichte mal Geschwindigkeit) eines sich in der positiven Richtung bewegenden Elektronenstroms deuten, und entsprechend das Glied mit positivem Exponenten als ein Strom in umgekehrter Richtung. Sind die Glieder $\frac{f_1}{\varkappa} + \cdots$ zu vernachlässigen, so folgt daraus eben die Konstanz der Stromstärken durch den ganzen Bereich hindurch.

Das eben gewonnene Resultat, daß keine Reflexion stattfindet, ist natürlich nur so lange gültig, als (29) eine hinreichende Näherung abgibt. Aufschluß hierüber erhält man durch Berechnung des Korrektionsgliedes f_1. Aus (26 c) und (27) findet man

$$\begin{aligned} f_1' &= \pm i \left(\frac{1}{8} \chi^{-3/2} \chi'' - \frac{5}{32} \chi^{-5/2} \chi'^2 \right) \\ &= \frac{\pm i}{8 (W - U)^{3/2}} \left(U'' - \frac{5}{4 (W - U)}\, U'^2 \right). \end{aligned} \tag{32}$$

Wird der hieraus zu berechnende Betrag von $f_1 = \int_0^x f_1' \, dx$ vergleichbar mit $\varkappa = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m}$, so ist diese Korrektion zu berücksichtigen, und man kann offenbar durch sie eine Abschätzung der Reflexion erhalten. Wir wollen jedoch hier einen etwas anderen, einfacheren Weg einschlagen, der für praktische Zwecke genügen dürfte.

§ 5. Die Reflexion von Elektronen an Grenzflächen. Es ist nach (32) ein merklicher Effekt zu erwarten, wenn U' oder U'' für bestimmte Werte von x sehr groß wird. Der Grenzfall hiervon ist, daß direkt eine sprunghafte Änderung von U bzw. U' stattfindet, und wir werden deshalb diesen Fall genauer untersuchen. Es genügt, eine einzige solche Unstetigkeitsstelle zu betrachten, als die wir den Punkt $x = 0$ annehmen. In diesem Punkte versagt die Lösung (25), da f_1' dort unendlich wird, doch kommt man folgendermaßen zum Ziel. Vorher und nachher kann man mit unserer Methode die allgemeine Lösung angeben. Es läßt sich nun durch geeignete Anwendung des genannten Satzes nachweisen, daß auch an einer Potentialgrenzfläche sowohl ψ als auch ψ' stetig bleiben müssen*. Da nun die Lösung der Differentialgleichung zwei Konstante enthält, genügen gerade diese beiden Forderungen zur Bestimmung des Zusammenhangs der Lösungen in beiden Gebieten.

Es sei also

$$U = \begin{cases} V(x) & \text{für } x < 0 \\ T(x) & \text{für } x > 0, \end{cases}$$

wobei V und T für alle $x \neq 0$ mitsamt ihren Ableitungen stetig seien. Die Lösung der Schrödingergleichung ist dann

$$\left.\begin{aligned} \psi &= a(A - V)^{-1/4} e^{-i\varkappa\int_0^x (A-V)^{1/2} dx} \\ &\quad + a'(A - V)^{-1/4} e^{+i\varkappa\int_0^x (A-V)^{1/2} dx} \quad \text{für} \quad x < 0, \\ &= b(A - T)^{-1/4} e^{-i\varkappa\int_0^x (A-T)^{1/2} dx} \\ &\quad + b'(A - T)^{-1/4} e^{+i\varkappa\int_0^x (A-T)^{1/2} dx} \quad \text{für} \quad x > 0, \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

* Siehe z. B. H. Faxén und J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **45**, 307, 1927.

und die Ableitungen daher

$$\left.\begin{aligned}
\frac{d\psi}{dx} &= a\left[\tfrac{1}{4}(A-V)^{-5/4}V' - i\varkappa(A-V)^{1/4}\right]e^{-i\varkappa\int_0^x (A-V)^{1/2}dx} \\
&+ a'\left[\tfrac{1}{4}(A-V)^{-5/4}V' + i\varkappa(A-V)^{1/4}\right]e^{+i\varkappa\int_0^x (A-V)^{1/2}dx} \quad \text{für } x<0, \\
\frac{d\psi}{dx} &= b\left[\tfrac{1}{4}(A-T)^{-5/4}T' - i\varkappa(A-T)^{1/4}\right]e^{-i\varkappa\int_0^x (A-T)^{1/2}dx} \\
&+ b'\left[\tfrac{1}{4}(A-T)^{-5/4}T' + i\varkappa(A-T)^{1/4}\right]e^{-i\varkappa\int_0^x (A-T)^{1/2}dx} \quad \text{für } x>0.
\end{aligned}\right\}(34)$$

Die Grenzbedingungen der Stetigkeit sowohl von ψ als auch $\frac{d\psi}{dx}$ erfordern also

$$\left.\begin{aligned}
&\text{I.} \quad \lim_{-x=0}(A-V)^{-1/4}(a+a') = \lim_{+x=0}(A-T)^{-1/4}(b+b'), \\
&\text{II.} \quad \lim_{-x=0}\left[\tfrac{1}{4}(A-V)^{-5/4}V'(a+a') + i\varkappa(A-V)^{1/4}(-a+a')\right] \\
&\quad = \lim_{+x=0}\left[\tfrac{1}{4}(A-T)^{-5/4}T'(b+b') + i\varkappa(A-T)^{1/4}(-b+b')\right].
\end{aligned}\right\}(35)$$

Wir haben nun folgende Fälle zu unterscheiden. Erstens sei U und U' stetig bei $x = 0$. Das heißt, es ist $V = T$ und $V' = T'$, und es folgt aus (35) das selbstverständliche Resultat

$$a = b, \qquad a' = b',$$

d. h. es tritt keine Reflexion ein.

Zweitens sei U selbst noch stetig, d. h. es sei $\lim_{-x=0} V = \lim_{+x=0} T$, es mache aber U' den endlichen Sprung $\Delta U'$. Dann folgt aus (35)

$$\left.\begin{aligned}
a + a' &= b + b', \\
(a+a')\frac{(A-U)^{-1}}{4}\Delta U' - i\varkappa(a-a') &= -i\varkappa(b-b').
\end{aligned}\right\}(36)$$

Von besonderem Interesse ist nun der Fall $b' = 0$ (d. h. keine von rechts einströmenden Elektronen). Hier kann man bei gegebenem a a' und b berechnen, und zwar erhält man

$$\left.\begin{aligned}
R(A) &= \frac{|a'|^2}{|a|^2} = \frac{(\Delta U')^2}{(\Delta U')^2 + (8\varkappa(A-U))^2}, \quad \left(\varkappa^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\right), \\
D(A) &= \frac{|b|^2}{|a|^2} = \frac{(8\varkappa(A-U))^2}{(8\varkappa(A-U))^2 + (\Delta U')^2},
\end{aligned}\right\}(37)$$

wo R und D also der Reflexions- bzw. Emissionskoeffizient sind, und es ist die notwendige Beziehung $R + D = 1$ erfüllt.

Der letzte Fall ist endlich der, daß das Potential selbst sich unstetig ändert. Man kann auch leicht für diesen die entsprechenden Formeln angeben, doch beschränken wir uns der Einfachheit halber auf den Fall, daß die ganze Änderung des Potentials in einem einzigen Sprung besteht, und daß daher sowohl V' als auch T' für $x \neq 0$ gleich Null sind. Dann gehen natürlich die Lösungen (34) der Schrödingergleichung [bis auf den konstanten Faktor $(A - U^{-1/4})$] in die Form (23) für ebene Wellen über. Aus (35) finden wir nun für diesen Fall, wenn wir $V = 0$ und $T = C$ setzen,

$$\left.\begin{aligned} a + a' &= \left(\frac{A}{A - C}\right)^{1/4} b, \\ a - a' &= \left(\frac{A}{A - C}\right)^{-1/4} b, \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

d. h.

$$\left.\begin{aligned} R(A) &= \frac{a'^2}{a^2} = \left(\frac{\sqrt{A} - \sqrt{A - C}}{\sqrt{A} + \sqrt{A - C}}\right)^2, \\ D(A) &= \frac{b^2}{a^2} = \frac{4\sqrt{A}\sqrt{A - C}}{(\sqrt{A} + \sqrt{A - C})^2}, \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

Diese, sowohl als die früheren Formeln, sind sowohl für positive als auch negative C, d. h. sowohl für die Elektronen im Innern, als auch für von außen auftreffende Elektronen gültig. Insbesondere geben (39) das zu erwartende Resultat, daß für $A \gg C$ sehr geringe, dagegen für C nur wenig übersteigende A eine sehr starke Reflexion eintritt, und zwar gilt das letztere auch, wenn sehr langsame Elektronen auf einen starken negativen Potentialsprung auftreffen, durch den sie beim Passieren stark beschleunigt würden.

Bevor wir unsere Resultate auf die Thermionen-Emission anwenden, seien noch einige weitere Bemerkungen nachgeholt. Zunächst folgt aus der Bauart der Formeln (35), daß man die Formeln für die umgekehrten Prozesse (d. h. Auftreffen von der entgegengesetzten Seite der Grenzfläche), die durch $a' = 0$ charakterisiert sind, erhält, indem man in den Endformeln V und T vertauscht. Da aber diese Formeln [siehe (37) und (39)] symmetrisch in V und T sind, so folgt ganz allgemein, daß die Wahrscheinlichkeiten für inverse Vorgänge gleich sind. Thermodynamisch ausgedrückt sind also Emissionskoeffizient (d. h. die Wahrscheinlichkeit für die Freigabe eines von innen auftreffenden Elektrons) und Absorptionskoeffizient (d h. Aufnahme eines von außen auftreffenden Elektrons) für Elektronen, die zu demselben A gehören (d. h. deren Geschwindigkeit innerhalb $\sqrt{\frac{2A}{m}}$, außerhalb $\sqrt{\frac{2(A - C)}{m}}$ ist), einander gleich.

Ferner sei noch angedeutet, wie sich der Fall gestaltet, wenn die Energie der ankommenden Elektronen nicht ausreicht, die Potentialschwelle zu überwinden. Dann hat also χ (d. h. $A - U$) eine Nullstelle, und wie aus (32) hervorgeht, versagt wieder die Lösung (25). Für negative χ gibt es nun eine zu (25) analoge Entwicklung nur mit reellen Exponentialfunktionen. Man kann nun in der Umgebung der Nullstelle x_0 eine andere asymptotische Darstellung der Lösung der Differentialgleichung mit Hilfe von Besselfunktionen geben, und mit deren Hilfe wieder eine Verbindung der Lösungen in den beiden Bereichen herstellen. Man findet, daß die Lösung, die im Bereich $\chi < 0$ vom Typus einer Exponentialfunktion mit negativ reellem Exponenten ist, sich im Bereich $\chi > 0$ an solche anschließt, für die $|a|^2 = |a'|^2$ ist. Das heißt aber, daß, wie zu erwarten, eine Totalreflexion stattfindet.

Für den zuletzt betrachteten Fall einer einzigen Potentialstufe bei sonst ebenen Wellen ergibt sich dies Resultat bereits ohne neue Hilfsmittel, denn die Lösungen an beiden Seiten der Grenzfläche sind (es sei $C > A$):

$$\left.\begin{aligned} \psi &= a\,A^{-1/4}\,e^{-i\varkappa A^{1/2}x} + a'\,A^{-1/4}\,e^{+i\varkappa A^{1/2}x} && (x < 0),\\ \psi &= b\,(C-A)^{-1/4}\,e^{+\varkappa (C-A)^{1/2}x} + b'\,(C-A)^{-1/4}\,e^{-\varkappa (C-A)^{1/2}x} && (x > 0) \end{aligned}\right\}\quad(40)$$

und daher die Grenzbedingungen für den Fall $b = 0$

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{A-C}{A}\right)^{1/4}(a + a') &= b',\\ i\left(\frac{A}{A-C}\right)^{1/4}(a - a') &= b'. \end{aligned}\right\}$$

Demnach wird

$$a' = -a\,\frac{(C-A)^{1/2} - i\,A^{1/2}}{(C-A)^{1/2} - i\,A^{1/2}},$$

d. h. aber

$$|a'|^2 = |a|^2.$$

§ 6. Einfluß einer dünnen Oberflächenschicht. Bekanntlich wird die Elektronenemission außerordentlich stark durch dünnne, selbst monomolekulare, Oberflächenschichten beeinflußt. Ist nun die Dicke einer solchen Schicht so gering, daß in ihr keine erhebliche Streuung von Elektronen infolge ihrer atomaren Struktur stattfindet, so übt sie dennoch einen Einfluß dadurch aus, daß sie den Potentialverlauf in der Grenzschicht ändert. Diesen Einfluß kann man nun näherungsweise berechnen, indem man zwei Sprungstellen des Potentials annimmt, die um die Schichtdicke auseinanderliegen, und wir wollen deshalb auch die Formeln für diesen Fall entwickeln.

Hierbei tritt ein beachtenswertes neues Phänomen ein, das die Verhältnisse wesentlich ändern kann. Ist nämlich das Potential in der Zwischenschicht größer als das im Außenraum, also der ganze Verlauf von der Gestalt von Fig. 1, so ist das in § 5 abgeleitete Resultat, daß eine Totalreflexion stattfindet, wenn die zur Verfügnng stehende kinetische Energie nicht zur Überwindung der Potentialschwelle ausreicht, nicht mehr gültig. Es verschwindet nämlich die Elektronendichte hinter der Sprungstelle nicht unmittelbar, sondern fällt nur exponentiell ab. Fällt nun der Potentialwert nach einer Distanz l, die so klein ist, daß die Elektronendichte noch merklich $\neq 0$ ist, wieder auf einen Wert herab, für den eine reelle Translationsbewegung existiert, so werden nach der Quantenmechanik auch einige Elektronen diese Schwelle passieren, während sie nach der klassischen Theorie zurückgehalten würden.

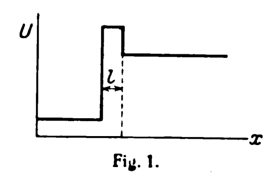


Fig. 1.

Der Exponent in der Wellenfunktion, der den Abfall der Dichte in der Potentialschicht bewirkt, ist nun nach (40) gleich $\varkappa (C - A)^{1/2} x$, und daher die Dicke l der Schicht, innerhalb derer die Dichte auf den e^2-ten Teil herabsinkt, gleich $1/\varkappa (C - A)^{1/2}$, und daher z. B. für $C - A = 1$ Volt gleich $5{,}1 \cdot 10^{-7}$. Das heißt aber, eine Schicht von nur wenigen Atomen muß noch wesentlich durchlässig sein.



Wir stellen nun die Formeln für diesen Fall auf. Es sei also das Potential U

$$U = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad x < 0. \\ B & \text{für} \quad 0 < x < l, \\ C & \text{für} \quad l < x. \end{cases}$$

Dabei sei zunächst noch offen gelassen, ob die einfallende Energie A größer oder kleiner als B sei, jedoch sei jedenfalls $A > C$.

Die Lösung der Schrödingergleichung in den beiden Gebieten ist dann bei der Normierung von § 4

$$\begin{aligned} \psi &= a\, A^{-1/4} e^{-i\varkappa A^{1/2} x} + a'\, A^{-1/4} e^{+i\varkappa A^{1/2} x} && (x < 0), \\ &= b\,(A-B)^{-1/4} e^{-i\varkappa (A-B)^{1/2} x} + b'\,(A-B)^{-1/4} e^{+i\varkappa (A-B)^{1/2} x} && (0 < x < l), \\ &= c\,(A-C)^{-1/4} e^{-i\varkappa (A-C)^{1/2} (x-l)} + c'\,(A-C)^{-1/4} e^{+i\varkappa (A-C)^{1/2} (x-l)} && (x > l). \end{aligned}$$

Setzen wir

$$\left(\frac{A - B}{A}\right)^{1/2} = \varrho, \quad \left(\frac{A - C}{A - B}\right)^{1/2} = \sigma, \quad \varkappa l (A - B)^{1/2} = \lambda, \tag{41}$$

so werden die Randbedingungen an der Stelle $x = 0$

$$\begin{aligned} (a + a')\, \varrho^{1/2} &= b + b', \\ (a - a')\, \varrho^{-1/2} &= b - b', \end{aligned}$$

und an der Stelle $x = l$

$$\sigma^{1/2} b (e^{-i\lambda} + b' e^{+i\lambda}) = c + c',$$
$$\sigma^{-1/2} (b e^{-i\lambda} - b' e^{+i\lambda}) = c - c'.$$

Aus diesen Gleichungen kann man b und b' eliminieren, und so direkt die c an die a anschließen. Nimmt man nun noch wie früher $c' = 0$, so kann man auch a' eliminieren, und direkt c durch a ausdrücken. Man findet nach etwas umständlicher, aber elementarer Rechnung

$$\frac{c}{a} = \frac{4 (\sigma \varrho)^{1/2}}{(\sigma + 1)(\varrho + 1) e^{+i\lambda} - (\sigma - 1)(\varrho - 1) e^{-i\lambda}}. \tag{42}$$

Für die Berechnung des Emissionskoeffizienten $D = \left|\frac{c}{a}\right|^2$ hat man nun auf die Realitätsverhältnisse zu achten. Wir betrachten zwei Fälle: I. W sei größer als B und C, dann sind σ, ϱ, λ reell und positiv, und man erhält

$$D_{\mathrm{I}} = \frac{8 \sigma \varrho}{(\sigma + \varrho)^2 + (1 + \sigma \varrho)^2 - (\sigma^2 - 1)(\varrho^2 - 1) \cos 2\lambda}. \tag{43}$$

II. Es sei $B > A > C$. Setzen wir in diesem Falle $\varrho = -i\varrho^*$, $\sigma = +i\sigma^*$, $i\lambda = -\lambda^*$, so sind ϱ^*, σ^*, λ^* wieder reell positiv, und man bekommt aus (42)

$$D_{\mathrm{II}} = \frac{8 \sigma^* \varrho^*}{(1 + \sigma^{*2})(1 + \varrho^{*2}) \operatorname{Cof} 2\lambda^* - (1 + \sigma^* \varrho^*)^2 + (\delta^* - \varrho^*)^2}. \tag{44}$$

Für große λ verschwindet also D_{II} wie es sein muß.

Für $A = B$. d. h. $\sigma = \infty$, $\sigma^* = \infty$ verschwindet D überhaupt, und es werden dann also alle Elektronen reflektiert. Es ist dies eine Art Resonanzeffekt, der vielleicht in gewissen Fällen beobachtbar ist. Er besagt, daß die Reflexion von von außen auftreffenden Elektronen ein Maximum erreicht, wenn ihre kinetische Energie gerade gleich der zu überwindenden Potentialerhebung in der Grenzschicht ist. Dieses Resultat dürfte übrigens von der speziellen (rechteckigen) Form der Potentialkurve unabhängig sein, da es für alle Werte von λ, auch für den $\lim \lambda = 0$, gültig ist.

Auch die Ergebnisse für andere Spezialfälle, wie z. B. $C = 0$, d. h. $\sigma = \frac{1}{\varrho}$, d. h. Durchgang durch eine dünne Platte, lassen sich ohne weiteres aus (43) bzw. (44) ablesen, doch sei darauf nicht näher eingegangen, da sie kein besonderes physikalisches Interesse bieten. Das wichtigste Resultat ist nur, daß bei entsprechenden Dimensionen der Grenzschicht der Emissionskoeffizient beliebig herabgedrückt werden kann.

§ 7. Anwendung der Reflexionsformeln auf die Theorie der Emission. Mit Hilfe der Formeln für den Emissionskoeffizienten in den verschiedenen Fällen läßt sich jetzt der Einfluß der Reflexion auf die Emission leicht abschätzen. Wir wollen so zunächst den mittleren Emissionskoeffizienten $\bar{D}$ [siehe Formel (13)] unter der Annahme berechnen, daß die ganze Potentialänderung in einem einzigen Sprung besteht. Diese Annahme dürfte für ganz reine Metalle ohne Verunreinigungen an der Oberfläche sicher schon eine gute Approximation darstellen, und sie gibt voraussichtlich die größte Reflexion, die erhalten werden kann, solange keine Potentialerhebung über das Potential im Außenraum besteht.

Es sind also für den betrachteten Fall die Formeln (39) zu nehmen, und man erhält aus (17)

$$\bar{D} = \int_0^\infty D(xkT)\, e^{-x}\, dx = \int_0^\infty \frac{4\sqrt{kTx}\sqrt{kTx+U}}{(\sqrt{kTx}+\sqrt{kTx+U})^2}\, e^{-x}\, dx. \tag{45}$$

Es ist hierbei zu beachten, daß das Vorzeichen von U positiv zu nehmen ist, da bei den angenommenen Integrationsgrenzen D der Absorptionskoeffizient von von außen auftreffenden Elektronen ist.

Eine näherungsweise Berechnung des Integrals in (45) erhält man durch Beachtung des Umstandes, daß U groß gegen kT ist, und daß wegen des Exponentialfaktors Werte von $x > \frac{U}{kT}$ keinen merklichen Beitrag zu dem Integral liefern. Man erhält daher eine hinreichend approximierende asymptotische Darstellung durch Entwicklung des Wurzelfaktors nach Potenzen von $\sqrt{\frac{kTx}{U}}$. Diese gibt nun

$$\bar{D} = 4\sqrt{\frac{kT}{U}} \int_0^\infty \sqrt{x}\left(1 - 4\sqrt{\frac{kT}{U}}\sqrt{x} + \frac{17}{2}\frac{kT}{U}x - + \cdots\right) e^{-x} dx$$

$$= 4\sqrt{\frac{kT}{U}}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\pi} - 4\sqrt{\frac{kT}{U}} + \frac{51}{16}\sqrt{\pi}\frac{kT}{U} - + \cdots\right) \tag{46}$$

Da die Reihe alterniert, dürfte der Fehler nicht größer als der Betrag des letzten berücksichtigten Gliedes sein, und man findet so für den in Frage kommenden Bereich

$$\frac{kT}{U} = \frac{1}{50} : \bar{D} = 0{,}24 \pm 0{,}08,$$

$$\frac{kT}{U} = \frac{1}{100} : \bar{D} = 0{,}18 \pm 0{,}02.$$

Die Annäherung reicht also gerade noch aus. Die Temperaturabhängigkeit ist ersichtlich ziemlich unwesentlich, und es würden unter den gemachten Voraussetzungen etwa $^1/_4$ bis $^1/_5$ der Elektronen durchgelassen, d. h. etwa $^3/_4$ bis $^4/_5$ reflektiert.

Dies Ergebnis ist unter der Annahme abgeleitet, daß die ganze Potentialänderung in einem einzigen Sprung besteht. Wie in § 3 gesagt, ergeben nun die Beobachtungen, daß der Faktor $G\overline{D}$, ($G = 2$), für reine Metalle annähernd gleich 1 ist. D. h. aber, daß normalerweise etwas weniger, als oben berechnet, reflektiert wird. Das Ergebnis unserer Rechnung erscheint so sehr befriedigend, denn auch diese Abschwächung ist durchaus zu erwarten, da die wirkliche Potentialkurve natürlich abgerundete Ecken hat, und die Reflexion daher kleiner sein muß. Jedenfalls ist es sehr verständlich, daß sich der Einfluß von G und $\overline{D}$ ziemlich gut kompensieren.

Allerdings ist es jetzt nicht mehr zu erwarten, daß der Dushmansche Wert der Konstanten A in Gleichung (19), nämlich

$$\frac{2\pi m e k^2}{h^3} = 60{,}2\,\frac{\text{Ampere}}{\text{cm}^2},$$

wirklich genau für mehrere Metalle stimmt. Bei der relativen Unsicherheit der Messungsergebnisse und ihrer Unempfindlichkeit gegen Änderung der Konstanten in (19) ist dies wohl kaum experimentell zu entscheiden. Ich möchte aber glauben, daß die hier vorgebrachten theoretischen Erwägungen in diesem Punkte sehr gut fundiert sind.

Zum Schlusse sei noch der Fall von Oberflächenschichten kurz behandelt. Wie die mannigfachen Messungsergebnisse zeigen, müssen hier teilweise recht verwickelte Verhältnisse vorliegen*. Immerhin lassen sich die wesentlichsten Züge qualitativ mit unseren einfachen Vorstellungen schon recht gut wiedergeben, so daß wir sie mit allem Vorbehalt diskutieren wollen. Nach den bisherigen Ergebnissen scheint eine weitere Verfolgung dieser Ideen möglich und aussichtsreich, und ich hoffe in einer späteren Arbeit ausführlicher darauf zurückkommen zu können.

Durch solche Oberflächenschichten, die in vielen Fällen nur monomolekular zu sein brauchen, wird nicht nur der Wert von b in der Formel (19), sondern auch der Wert von A weitgehend beeinflußt, und zwar ist der allgemeine Charakter der Erscheinung folgender. Wird auf ein Metall,

* Für alle Daten in bezug auf die Elektronenemission siehe den demnächst erscheinenden Bericht von S. Dushman in den „International Critical Tables“. Herrn Dr. R. H. Fowler bin ich für die Möglichkeit der Einsichtnahme in einen Schreibmaschinenabdruck dieses Berichtes sehr zu Dank verpflichtet.



z. B. Wolfram, eine Schicht aufgebracht von einem mehr elektropositiven Material, d. h. aus dem es leichter ist, Elektronen zu entfernen, d. h. positive Ionen zu bilden, so wird sowohl der Wert von b als auch der von A herabgesetzt, und zwar kann A bis auf $^1/_{10}$ bis $^1/_{40}$ des Normalwertes sinken. Umgekehrt, ist das aufgebrachte Material elektronegativ, so wird sowohl A als auch b im allgemeinen vergrößert. Der Einfluß der Änderung von b überwiegt dabei für die tatsächliche Emission beträchtlich, so daß diese im ersten Falle steigt, und zweiten fällt*.

Dies eben beschriebene Verhalten legt nun folgende Interpretation nahe. Eine Verkleinerung sowohl von A als auch von b wird erreicht, wenn der Potentialverlauf durch die Grenzschicht in einer Weise, wie in Fig. 2 schematisch angedeutet, modifiziert wird.

Man hat dann nach § 6 für den Wert des Potentialsprunges nur $U - \Delta U$ zu nehmen, die Reflexion wird jedoch durch die Zacke für mit der gleichen Geschwindigkeit austretende Elektronen erheblich vergrößert.

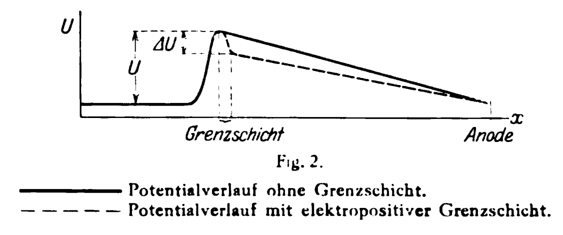


Fig. 2.

——— Potentialverlauf ohne Grenzschicht.
– – – – – Potentialverlauf mit elektropositiver Grenzschicht.

Dieses Verhalten ist nun gerade das, was man physikalisch erwarten sollte. Da die Schicht als mehr elektropositiv als das Grundmaterial angenommen wurde, d. h. aus ihr die Elektronen leichter austreten können, so wird in ihr eine Verarmung an Elektronen eintreten, d. h. sie wird sich dem Metall gegenüber positiv aufladen, und so an der Außenseite einen scharfen Abfall des Potentials bewirken. Es ist aber zu betonen, daß eine solche positive Raumladung nur auftreten wird, wenn wirklich ein Elektronenstrom fließt, und es daher wesentlich ist, das Problem als Nichtgleichgewichtszustand zu behandeln. Es ist deshalb auch wohl kaum möglich, die Theorie durch Beobachtung der in § 6 abgeleiteten selektiven Reflexion zu prüfen.

Wir können aber eine Bestätigung auf folgende Weise erhalten. Aus den Beobachtungen über die Elektronenemissionen sind die Werte von A und b für Wolfram und Wolfram mit einer monoatomaren Schicht Thorium

* Siehe hierzu S. Dushman und J. Ewald, Phys. Rev. **29**, 854, 1927.

bekannt*, und man kann nun nach Formel (44) ausrechnen, wie dick die Thoriumschicht sein muß, um bei den durch die Konstanten b gegebenen Potentialwerten, die beobachtete Verkleinerung von A zu berechnen.

Da die Mittelung über alle Geschwindigkeiten der austretenden Elektronen schwierig ist, und es uns nur auf die Größenordnung ankommt, berechnen wir den Emissionskoeffizienten nur für eine mittlere Geschwindigkeit, für die wir, da ja im Außenraum die klassische Statistik gilt, die dem Energiewert kT entsprechende nehmen.

Die empirischen Werte für die Elektronenemission sind nun nach Dushman und Ewald, l. c., folgende:

Reines Wolfram	$A = 60{,}2$ Amp. cm²,	$b = 52600$ Grad	$= 4{,}54$ Volt k
Wolfram mit Thorium . .	$A = 3$ „ ,	$b = 30500$ „	$= 2{,}63$ „

Der A-Wert für Wolfram ist hierfür als der Dushmansche angenommen, und der Emissionskoeffizient muß dementsprechend gleich $^1/_2$ gesetzt werden, daher für thoriertes Wolfram gleich $^1/_{40}$. Der Wert von b in Volt/k gemessen stellt nun nach (18) nicht selbst die Potentialdifferenz U dar, sondern $U - \mu$, wo μ das thermodynamische Potential eines Elektrons im Innern des Metalls ist, das von derselben Größenordnung wie b ist, und man hat daher etwa $U = 2\,b$ zu nehmen. Es kommt übrigens auf den genauen Wert nicht sehr an. Der Potentialabfall durch die Thoriumschicht ist nach den obigen Daten $4{,}54 - 2{,}63 = 1{,}91$ Volt, ferner ist $k\,1500^0 = 0{,}129$ Volt. In der Bezeichnungsweise von § 6 erhält man daher für unser Beispiel

$$A = 7{,}30 \text{ Volt}, \quad B = 9{,}08, \quad C = 7{,}17$$

(dieses A ist natürlich nicht die Konstante in der Richardsonschen Formel). Rechnet man nun nach (41) und (44) den Wert der Schichtdicke $l = \dfrac{\lambda}{\varkappa (A - B)^{1/2}}$ aus, für den der Transmissionskoeffizient $D_{II} = {}^1/_{40}$ wird, so findet man $l = 3{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm, kommt also ausgezeichnet in die Dimensionen einer monomolekularen Schicht**, so daß wir annehmen möchten, daß das vorgeschlagene Bild schon einen wesentlichen Teil der Erscheinung richtig wiedergibt.

Ähnlich wie in dem eben besprochenen Falle wird auch bei einer mehr elektronegativen Schicht, z. B. einer adsorbierten Schicht Sauerstoff, sich eine Oberflächenladung ausbilden, nur daß sie jetzt negativ wird, da

* Siehe S. Dushman und J. Ewald, l. c.

** Da die Thoriumschicht nur den Potentialabfall hervorruft, und der Anstieg daher zum größten Teile noch im Wolfram erfolgen wird, hat man für die Schichtdicke wohl nur etwa $l/2$ anzunehmen, wodurch die Übereinstimmung noch besser wird.



aus ihr die Elektronen schwerer zu entfernen sind. Das Potentialbild wird also etwa wie in Fig. 3 modifiziert werden.

Die Austrittsarbeit wird also vergrößert, und demnach auch die Konstante b. Daß auch der Wert von A vergrößert wird, ist dann so zu verstehen, daß in der Grenzschicht selbst eine beträchtliche Streuung durch ihre atomare Struktur bewirkt wird, und daher ein nennenswerter Bruchteil der Elektronen sich so verhält, als ob er aus der Grenzschicht selbst kommt mit einer geringeren Potentialdifferenz gegen den Außenraum. Bei Beibehaltung des vollen Exponenten muß sich dies durch eine Vergrößerung des Faktors A ausdrücken.

Es ist dann natürlich, und auch im Falle von Fig. 2, zu erwarten, daß die Richardsonsche Formel (19) die Temperaturabhängigkeit nicht mehr sehr genau wiedergibt, doch erlauben wohl die bisherigen Messungen nicht, dies zu entscheiden. Ferner sei noch bemerkt, daß die Konstante A

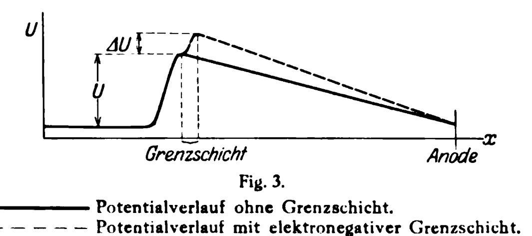


Fig. 3.
——— Potentialverlauf ohne Grenzschicht.
– – – – – Potentialverlauf mit elektronegativer Grenzschicht.

nach ihrer theoretischen Bedeutung, wie aus unserer Ableitung in § 2 und 3 hervorgeht, eng verknüpft ist mit der Zahl der möglichen stationären Quantenzustände, die für freie Atome durch (3 a) gegeben ist. Bei so andersartigen Verhältnissen, wie sie in einer Grenzschicht vorliegen, braucht diese Zahl nicht mehr dieselbe zu bleiben. Wir möchten jedoch annehmen, daß dies nur eine andere Ausdrucksweise für die im Vorangehenden beschriebenen Verhältnisse ist.

Zum Schlusse möchte ich nochmals darauf hinweisen, daß die zuletzt gebrachten Überlegungen nur einen orientierenden Charakter haben, und nur die Möglichkeit einer Erklärung der in Frage kommenden Erscheinungen durch einfache Vorstellungen zeigen sollen. Der nächste Schritt zur Weiterführung wäre eine genauere Untersuchung über das Zustandekommen und die Form einer solchen Raumladung in der Grenzschicht.

Herrn Dr. R. H. Fowler möchte ich für sein Interesse an dieser Arbeit und seine fördernden Ratschläge herzlich danken, und dem International Education Board für die Ermöglichung meines Aufenthalts in Cambridge.

Über das Funkenspektrum des Neons. II.

Von **T. L. de Bruin** in Amsterdam.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Oktober 1927.)

Fortsetzung der Analyse des Neonfunkenspektrums. Das Neonfunkenspektrum ist lichtstark erzeugt in einer Geisslerröhre bei hohem Druck von etwa 2 cm. Das Spektrum wird aufgenommen (Gitter) und ausgemessen. Das in einer früheren Arbeit mitgeteilte Niveauschema mit den tiefsten Quartettermen $3\,s\,^4P$, $3\,p\,^4D$, $3\,p\,^4P$, $3\,p\,^4S$ und $3\,d\,^4D$ ist durch weitere höhere Terme ergänzt. Einige starke Linien lassen sich in ein Dublettermsystem ordnen. Es besteht eine Analogie zwischen der Gruppierung der stärksten F II- und Ne III-Linien.

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der vor kurzem mitgeteilten Teilanalyse* des Funkenspektrums des Neons (Ne II). Das Ergebnis der dort veröffentlichten Analyse war der Nachweis der tiefsten Quartetterme des Ne II-Spektrums. Weiter konnte von dem Verfasser gezeigt werden, daß zwischen dem Fluorbogenspektrum (F I) und dem Neonfunkenspektrum (Ne II) eine weitgehende Analogie besteht, wie man gemäß dem Sommerfeld-Kosselschen Verschiebungssatz erwarten kann. Diese Analogieschlüsse werden durch die theoretischen Betrachtungen von Hund** gestützt. Für die in I mitgeteilte Analyse dienten die wertvollen Wellenlängenmessungen von L. Bloch, E. Bloch und G. Déjardin***. Diese Autoren haben das elektrodenlose Leuchten als Methode zur Darstellung des Neonfunkenspektrums benutzt. Wir haben uns mit einigen neuen Experimenten beschäftigt und das Spektrum in einer Geisslerröhre bei hohem Druck sehr lichtstark bekommen. Dabei ist das Ne II-Spektrum von dem Bogenspektrum Ne I getrennt.

1. Experimentelles. Als Lichtquelle diente eine 10 cm lange Quarzröhre mit etwa $^3/_4$ mm weiter Kapillare. Die Röhre war mit Hohl-

* T. L. de Bruin, Versl. Amsterdam **35**, 502, Mai 1927. Diese Arbeit enthält die Einordnung von 180 Ne II-Linien. ZS. f. Phys. **44**, 157, 1927. Die zuletzt genannte Arbeit wird im folgenden mit „I" zitiert. In einer kurzen Notiz (Nature **119**, 671, 1927) hat Herr Kichlu neuerdings zwei Multipletts angegeben. Kichlu hat unabhängig weitere Terme gefunden und in einer späteren Notiz mitgeteilt (Proc. Phys. Soc. London **39**, 424, August 1927). Diese Terme stimmen überein mit den von mir angegebenen Termen (Versl. Amsterdam **35**, 502, Mai 1927 und Nature **119**, 925, 1927).

** F. Hund, Linienspektren, S. 198.

*** L. Bloch, E. Bloch, G. Déjardin, Journ. de phys. **7**, 129, 1926.



elektroden aus Aluminium versehen und war mit einem Reservoir (1 % Helium, 99 % Neon) und einer Vakuumpumpe verbunden. Die Anordnung gestattet, das Leuchten bei verschiedenen Drucken zu untersuchen. Die Röhre wurde mit transformiertem städtischen Wechselstrom betrieben. Fig. 1 zeigt die Anordnung (C = Ölkondensator ± 0,02 mF, F = Funkenstrecke mit Feinregulierung).

Die Wasserstofflinien verschwinden allmählich bei längerem Betrieb Der weite Teil der Röhre hat eine rotgelbe Farbe und zeigt das von Paschen weitgehend untersuchte und analysierte Bogenspektrum. In dem Leuchten, das aus dem Innern der Hohlelektroden stammt, treten die Hauptlinien des Aluminiums (Al I, II, III) auf. An der verschiedenen Länge der Linien ist der Atomzustand zu erkennen. Die Kapillare hat eine hellblaue Farbe und zeigt das Funkenspektrum des Neons. Die starken Bogenlinien im violetten Gebiet, z. B. die Gruppe λ 3520,5 — 3447,4, sind ganz unterdrückt (vgl. Fig. 2a und d). Diese Aufnahmen wurden mit einem Quarzspektrograph erhalten. Fig. 2a zeigt an der Oberseite das aus dem weiten Teile stammende Spektrum. Unten steht das Spektrum der Kapillare. Fig. 2a ist mit weitem Spalt aufgenommen. Fig. 2d ist eine Aufnahme über die ganze Länge der Röhre. Expositionszeit für a und d einige Minuten. Das Ne III-Spektrum, auf der kurzwelligen Seite, tritt nur bei starker Anregung auf. Dann aber wird der Quarz angefressen und die Linien von Silicium und Sauerstoff treten hervor. Die Si- und O-Linien sind schärfer als die Neon-Funkenlinien und leicht auf den Aufnahmen erkennbar*. Von Interesse ist, daß das Leuchten des Neonfunkenspektrums am stärksten bei hohen Drucken von etwa 2 cm ist**.

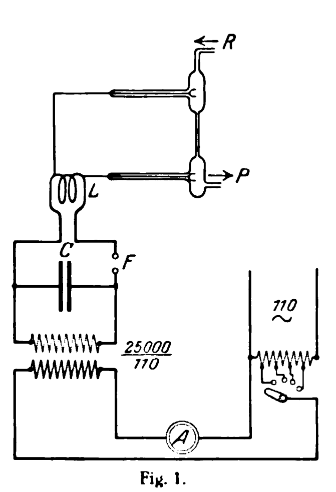


Fig. 1.

Für die Messungen stand ein Konkavgitter von 2 m Krümmungsradius zur Verfügung. (Gitter: 8 × 5 cm. Gesamte Linienzahl: 51949. Dispersion erster Ordnung ± 8,7 Å/mm.) Das Konkavgitter ist mit Kamera und Spalt fest und erschütterungsfrei in einem Kasten montiert.

* Vgl. z. B. das Photogramm Fig. 4.

** L. Bloch, E. Bloch und G. Déjardin haben Drucke von 1 und 0,01 mm verwendet.

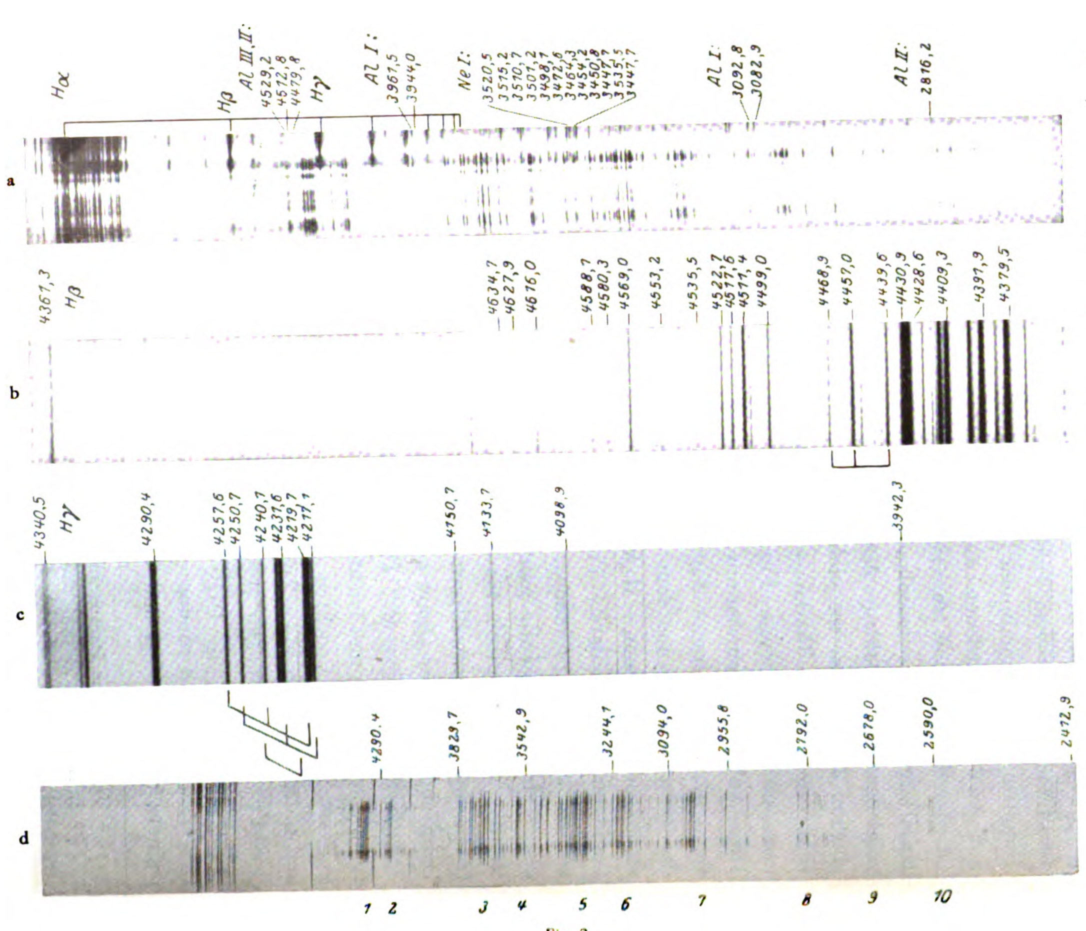


Fig. 2.

a Aufnahme mit Quarzspektrograph mit weitem Spalt. Oben Neonbogenspektrum, unten Neonfunkenspektrum. Expositionszeit einige Minuten. Zweifache Vergrößerung.

b Gitteraufnahme des Ne II-Spektrums. Dreifache Vergrößerung.

c Gitteraufnahme des Ne II-Spektrums. Dreifache Vergrößerung.

d Aufnahme mit Quarzspektrograph über die ganze Länge der Röhre. In der Mitte das Neonfunkenspektrum. Wahre Größe.

e, f und g Gitteraufnahmen des Ne II-Spektrums. Dreifache Vergrößerung.

h Gitteraufnahme des Ne III-Spektrums. Dreifache Vergrößerung. Aufnahme h ist bei stärkerer Anregung gewonnen als die obengenannten Gitteraufnahmen. Die Komplexgruppe bei λ 2824 von Ne III fehlt z. B. in der Aufnahme g. Expositionszeit für die Gitteraufnahmen etwa eine Stunde.

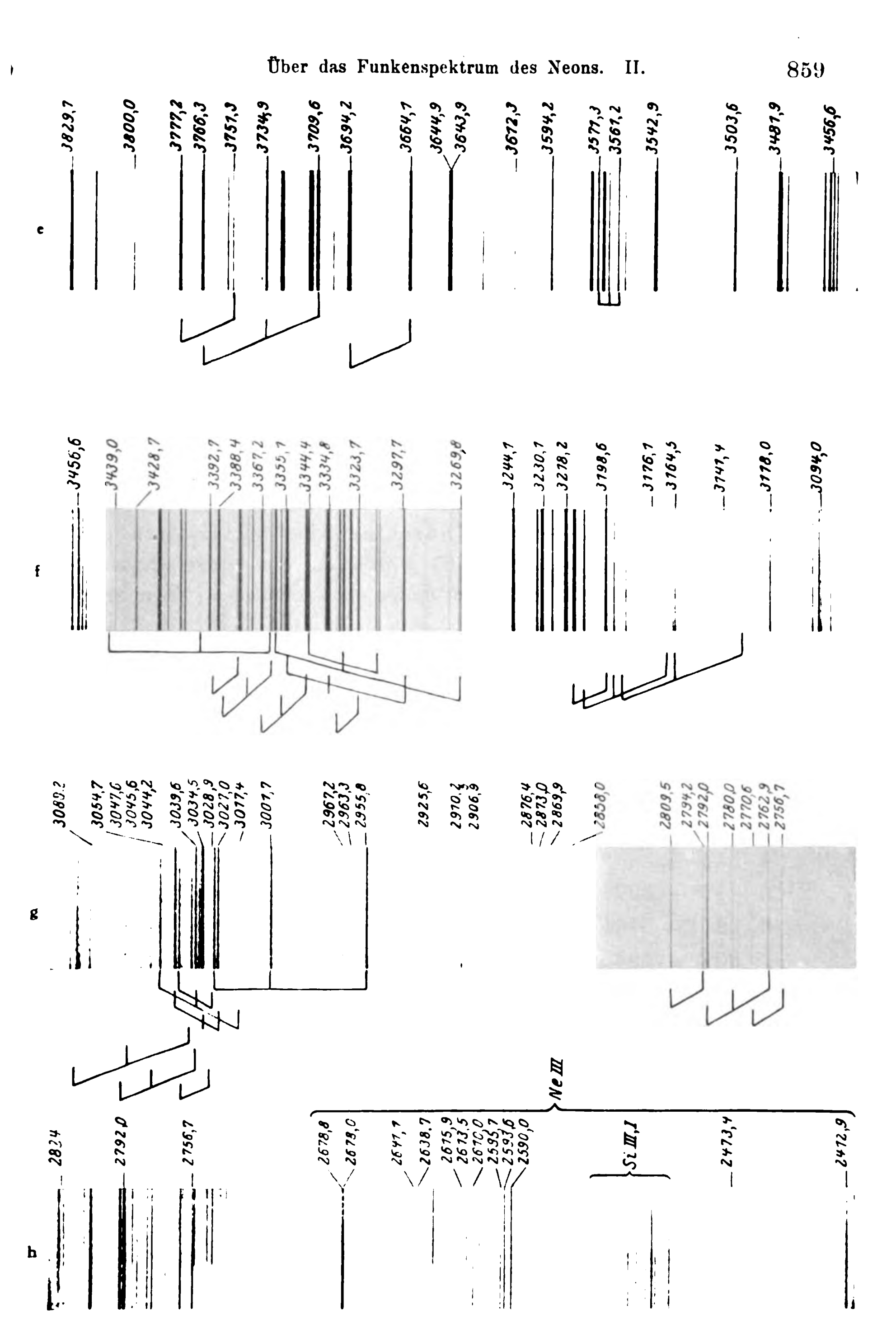


Fig. 2.

Ein- und zweistündige Belichtungszeit ergab einwandfreie Aufnahmen. Die meisten Linien konnten in erster und zweiter Ordnung gegen Eisen gemessen werden. Die Genauigkeit beträgt ungefähr ± 0,03 Å.-E., eine Genauigkeit, die für die Erforschung der Gesetzmäßigkeiten hinreichend ist. Die Messungen zeigen im großen und ganzen eine sehr gute Übereinstimmung mit den von L. Bloch, E. Bloch und G. Déjardin publizierten Ergebnissen. Es scheint uns nicht zweckmäßig, hier das ganze Wellenlängenmaterial mitzuteilen. Es wird jedoch vielleicht nützlich sein, die analysierten Liniengruppen anzugeben und speziell das von Hund gegebene theoretische Niveauschema weiter zu prüfen. Auf Grund der Theorie der Komplexstruktur der Spektren kann man für das Ne II-Spektrum detaillierte Aussagen machen, die eine experimentelle Nachprüfung wünschenswert erscheinen lassen.

2. Aufbau des Spektrums. Charakteristische Liniengruppe. Das Ne II-Spektrum liegt unterhalb $H_\beta = 4861$ Å. Auf einige schwache Linien folgen, bei 4634 Å beginnend, einige stärkere Linien. Eine sehr starke Gruppe liegt bei

1. 4400 Å*. Unterhalb $H_\gamma = 4340$ Å liegt eine starke Linie bei 4290,4 Å und eine starke Gruppe folgt bei

2. 4240 Å. Diese oben genannten zwei Gruppen liegen nur im sichtbaren Gebiet. Hierauf folgt ein „Spektralminimum". Mit der Linie 3829 Å setzt das linienreiche Gebiet ein. Maxima liegen bei

3. 3710 Å,
4. 3570 Å,
5. 3428 — 3297 Å,
6. 3244 — 3164 Å,
7. 3050 — 2955 Å,
8. 2829 — 2757 Å.

Bei starker Anregung tritt das Ne III-Spektrum auf, das hauptsächlich unterhalb 2900 Å liegt (vgl. Fig. 2h Gitteraufnahme). Eine Komplexgruppe liegt bei 2824 Å. Dann folgt ein starkes Dublett bei

9. 2678 Å und eine Komplexgruppe bei 2640 Å. Charakteristisch sind zwei starke Tripletts, das eine bei 2613 Å und das stärkste bei

10. 2593 Å. In dem weiteren violetten Teile liegt noch bei 2412 Å ein schmales Dublett.

---

* Vgl. für die Ziffern 1, 2, ... usw. Fig. 2d.

3. Die Multipletts.

Tabelle 1.

3p (3₂)	3s (3₁) ⁴P₁	299,1	⁴P₂	517,7	⁴P₃	4s (4₁) ⁴g P₁	305,5	⁴f P₂	376,6	⁴e P₃	Bem.
⁴P'₁ 182,6	5. 3 751,26 26 650,2	299,0	7. 3 709,643 26 949,1		— [1]	2. 2 770,60 36 082,6	305,5	3. 2 794,26 35 777,1		— [2]	
⁴P'₂ 222,6	8. 3 777,162 * 26 467,4	299,2	7. 3 734,94 26 766,6	517,6	9. 3 664,089** 27 284,2	3. 2 756,64 36 265,4	305,6	2. 2 780,06 35 959,8	376,7	4. 2 809,50 35 583,1	* **
⁴P'₃	—		8. 3 766,286 26 543,8	517,8	10. 3 694,22 ** 27 061,6	—		3. 2 762,97 36 182,3	376,9	5. 2 792,05 35 805,4	**
⁴D₁ 144,1	5. 3 344,43 29 891,9	299,1	3. 3 311,30 30 191,0		— [3]	2. 3 044,16 32 840,2	305,5	1. 3 072,70 32 535,2		— [4]	
⁴D₂ 249,6	5. 3 360,63 29 747,8	299.2	5. 3 327,16** 30 047,0	517,9	2. 3 270,79 30 564,9	2. 3 030,85 32 984,5	305,3	3. 3 059,16 32 679,2	376,3	(3 094,8) (32 302,9)	
⁴D₃ 337,2	—		7. 3 355,05 29 797,4	517,7	7. 3 297,74 30 315,1	—		3. 3 035,98 32 928,7	376,3	2. 3 071,08 32 552,4	
⁴D₄	—		—		10. 3 334,837 29 977,8	—		—		3. 3 039,65 32 889,0	
⁴S₂	4. 3 028,85 33 006.2	299,1	6. 3 001,646 33 305,3	517,4	[5] 7. 2 955,735 33 822,7	2. 3 362,89*** 29 727,8	305,9	1. 3 397,86 29 421,9	377,0	[6] 1. 3 441,96 29 044,9	***

* Die mit drei Dezimalen angegebenen Linien sind Messungen, die mit dem großen Gitter (6. u. 7. Ordn.) des Instituts erhalten wurden.

** Paschen (Ann. d. Phys. **60**, 427, 1919) hat diese Linien als schwache Linien bei niedrigem Druck im Neonbogen gemessen: 1. 3664,112 und 1½. 3694,197.

*** Koinzidenz mit $^4D_2 - ^4D'_1$.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

3d (3_3) / 3p (3_2)	${}^4D'_1$	98,3	${}^4D'_2$	106,3	${}^4D'_3$	81,1	${}^4D'_4$	Bem.
							7	
${}^4P'_1$ 182,6	3. 3045,58 32824,9	98,8	5. 3 054,69 32 727,1		—		—	
${}^4P'_2$ 222,5	4. 3028,85* 33006,2	97,4	4. 3 037,73 32 909,8	106,3	6. 3 047,57 32 803,5		—	*
${}^4P'_3$	—		3. 3 017,34 33 132,2	106,2	4. 3 027,04 33 026,0	81,0	5. 3 034,475 32 945,0	
							8	
${}^4D_1$ 144,1	1. 3379,35 29583,0	97,8	3. 3 390,56 29 485,2		—		—	
${}^4D_2$ 249,3	2. 3362,89** 29727,8	98,8	3. 3 374,10 29 629,0	106,2	1. 3 386,24 29 522,8		—	**
${}^4D_3$ 337,2	—		2. 3 345,95 29 878,3	106,3	3. 3 357,90 29 772,0	82,2	6. 3 367,20*** 29 689,8	***
${}^4D_4$					2. 3 320,29 30 109,2	80,6	4. 3 329,20 30 028,6	
							9	
${}^4S_2$	(3776,9) (26469,4)	98,3	1. 3 790,95 26 371,1	106,3	1½. 3 806,30 26 264,8		—	
							10	
${}^4m\,P_1$ 86,4	1. 4242,16 23566,3	98,1	1. 4 224,56 23 664,4		—		—	
${}^4k\,P_2$ 59,3	3. 4257,80 23479,7	98,4	2. 4 240,03 23 578,1	106,7	2. 4 220,93 23 684,8	81,0	1. 4 206,54 23 765,8?	
${}^4n\,P_3$	—		3. 4 250,68 23 519,0	106,3	4. 4 231,56 23 625,3		3. 4 217,16 23 706,0	
							11	
r_1	1. 2988,93 33447,0	98,0	0. 2 980,2 33 545,0		—		—	****
q_2	0. 2994,90 33380,4	98,5	0. 2 986,08 33 478,9	106,1	0. 2 976,65 33 585,0		—	
p_3	—		1. 2 988,93 33 447,0	105,9	0. 2 979,5 33 552,9	81,5	0. 2 972,28 33 634,4	

* Koinzidenz mit ${}^4P_1 - {}^4S_2$.

** Koinzidenz mit ${}^4S_2 - {}^4g\,P_1$.

*** Vielleicht Koinzidenz. Die Intensität ist zu groß.

**** Messungen dieser Gruppe nach L. Bloch, E. Bloch und G. Déjardin, vgl. unten „diffuse Linien“.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

3d? (3₃) \ 3p (3₂)	$^4a\,P_1$ (2)	42,5	$^4b\,P_2$	36,5	$^4c\,P_3$		Bem.
						12	
$^4P'_1$ 182,8	2. 2 910,44 34 349,0	42,4	3. 2 906,85 34 391,4		—		
$^4P'_2$ 222,6	0. 2 895,05 34 531,8 ?	42,4	0. 2 891,48 34 574,2	36,6	1. 2 888,43 34 610,8		
$^4P'_3$	3 dr. 2 876,43 34 755,1	43,5	3. 2 873,00 34 796,6	37,0	2. 2 869,95 34 833,6		
						13	
$^4D_1$ 144,1	4. 3 213,80 31 106,9	42,8	2. 3 209,38 31 149,7		—		
$^4D_2$ 249,4	(3 198,95) (31 251,2) ?	42,5	4. 3 194,61 31 293,7	36,5	2. 3 190,89 31 330,2		
$^4D_3$ 337,7	3. 3 173,62 31 500,6	42,5	1. 3 169,35 31 543,1	36,4	2. 3 165,70 31 579,5		
$^4D_4$	—		—		2. 3 132,22 31 917,2		
						14	
$^4S_2$	3. 3 571,27 27 993,3	42,4	4. 3 565,86 28 035,7	36,4	4. 3 561,24 28 072,1		
						15	
$^4m\,P_1$ 86,4	3. 4 535,4 22 042,6	42,3	1. 4 544,12 22 000,3		—		
$^4k\,P_2$ 58,9	4. 4 553,17 21 956,6	43,2	1. 4 562,13 21 913,4	36,5	(4 569,8) (21 876,9)		
$^4n\,P_3$	0. 4 565,4 21 897,8	43,2	1. 4 574,43 21 854,5	36,5	0. 4 582,1 * 21 818,0		*

Das Dublettsystem. Nachdem die meisten starken Linien in ein Kombinationsschema eingeordnet waren, das einem Quartettermsystem entspricht, blieben einige starke Linien übrig, besonders die beiden stärksten Linien des Spektrums: 10. 3713,089** und 9. 3727,08 finden in dem Quartettsystem keinen Platz. Diese Linien sind ohne Zweifel

* Sehr schwache Linie. Bogenlinie 4582,05?
** Von Paschen als schwache Linie im Neonbogen gemessen: 1½. 3713,084.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	$^4F_2$ *	374,3	$^4F_3$	535.0	$^4F_4$	89,4	$^4F_5$	Bem.
								16
$^4D_1$	2. 3 190,89** 31 330,2		—		—		—	**
$^4D_2$	3. 3 176,17 31 475,8	374,6	4. 3 214,38 31 101,2	535,0	0. 3 160,02 31 636,2		—	
$^4D_3$	2. 3 151,16 31 725,2	374,0	3. 3 188,75 31 351,2	535,0	5. 3 244,11 30 816,2		—	
$^4D_4$	4. 3 118,02? 32 062,3	373,9	1. 3 154,82 31 688,4	534,9	2. 3 208,99 31 153,5	89,4	8. 3 218,22*** 31 064,1	***
								17
$^4n\,P_3$ 59,7	1. 4 612,80 21 672,7	374,2	2. 4 534,60 22 046,5		(4 427,2) (22 581,5)		—	
$^4k\,P_2$ 86,0	1. 4 600,14 21 732,4		(4 522,2)**** (22 106,9)		—		—	****
$^4m\,P_1$	0. 4 582,0 † 21 818,4		—		—		—	†

	$^4g\,P_1$	305,5	$^4f\,P_2$	377,1	$^4e\,P_3$	
						18
$^4m\,P_1$ 86,0	0. 4 922,3 20 310,0	305,8	0. 4 849,3 20 615,8		—	
$^4k\,P_2$ 59,2	0. 4 943,2 20 224,2	304,8	0. 4 869,8 20 529,0	377,2	1. 4 781,94 20 906,2	
$^4n\,P_3$	—		0. 4 881,8? 20 470,0	377,0	2. 4 795,52 20 847,0	

Kombinationen zwischen den tiefsten Dublettermen, welche nach Hund $3\,s\,^2P$, $3\,p\,^2D$, $3\,p\,^2P$, $3\,p\,^2S$ und $3\,d\,^2P$ sein sollen (vgl. Arbeit I).

Bemerkenswert ist die Frequenzdifferenz $\Delta\nu = 612,5$ zwischen den übrigbleibenden starken Linien. Es handelt sich hier vielleicht um den analogen Dubletterm im Fluorbogenspektrum $\Delta\nu = 325,6$. Die folgende Zuordnung ist betreffs Anlage der Niveaus in Übereinstimmung. Die Zuordnung ist aber nicht durch erforderliche Zwischenkombinationen

* Es ist unsicher, ob es sich um einen F-Term handelt.
** Koinzidenz mit $^4D_2 - {}^4e\,P_3$.
*** $^4F_5$ durch keine andere Kombination gestützt.
**** Verdeckt von λ 4522,70?
† Vgl. Bemerkung Multiplett 15.

zu stützen, so daß diese Zuordnung unsicher ist. Insbesondere wird eine Untersuchung im äußersten Ultraviolett Aufklärung geben.

Tabelle 2.

	$^2P_2$	612,5	$^2P_1$
$^2D_3$ 511,4	10. 3 713,089 26 924,0		—
$^2D_2$	5. 3 643,89 27 435,4	612,5	9. 3 727,08 26 822,9
	6. 3 481,93 28 711,5	612,6	4. 3 557,84 28 098,9
$^2P_2$ 126,8	7. 3 323,74 30 077,9	612,2	6. 3 392,80 29 465,7
$^2P_1$	3. 3 309,78 30 204,8	612,5	5. 3 378,28 29 592,3
	6. 3 818,44 26 181,3	127,0	5. 3 800,00 26 308,3
	4. 3 644,86 27 428,1	126,9	4. 3 628,07 27 555,0

Die erste Gruppe ist ganz analog der isolierten Fluorbogengruppe im infraroten Gebiet:

F_1	$^2P_2$	325,8	$^2P_1$
$^2D_3$ 250,3	5. 7 754,9 12 891,5		—
$^2D_2$	2. 7 607,2 13 141,8		4. 7 800,6 12 816,0

4. Absolute Termnormierung. In der Arbeit I ist nur die Größenordnung der Terme gegeben. Zur absoluten Normierung der Terme eines Spektrums ist wenigstens eine Grenze aus den beobachteten Linien einer Serie zu errechnen. Es scheint, daß die Terme:

$$^4P_{32}, \text{ mit } \Delta\nu = 517{,}7;\ 299{,}1$$

und

$$^4P_{32}, \text{ mit } \Delta\nu = 376{,}6;\ 305{,}5$$

die Anfangsglieder einer Rydbergserie bilden. Eine Stütze für diese Vermutung ist, daß man das Ionisierungspotential in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen extrapolieren kann, und weiter,

daß ein drittes Glied $^4P_3$ vorhanden ist. Die Termdifferenz $^4P_3 - {}^4e\,P_3 = 62\,867{,}0$ (vgl. Multiplett 1 und 2) führt zu der absoluten Normierung:

$$3\,s\,{}^4P_3 = \frac{4\,R}{(1{,}975)^2} = 112\,500{,}0^*,$$

$$4\,s\,{}^4P_3 = \frac{4\,R}{(2{,}973)^2} = 49\,632{,}8.$$

Hieraus wird berechnet mit Multiplett 7:

$$^4P_3' = 85\,438{,}2,$$
$$^4P_2' = 85\,215{,}6,$$
$$^4P_1' = 85\,033{,}1.$$

Diese Terme entstehen durch Bindung von einem 3_2-Elektron (vgl. Arbeit I). Nach Hund soll der $3\,p\,{}^2P$-Term, welcher hieraus entsteht, annähernd die gleiche Größenordnung haben wie der $3\,p\,{}^4P$-Term, jedoch etwas kleiner sein. Die Werte

$$3\,p\,{}^2P = 85\,000 = \frac{4\,R}{(2{,}272)^2}$$

führen bei Extrapolation zu:

$$\text{Grundterm Ne II } 2\,p\,{}^2P = \frac{4\,R}{(1{,}272)^2} = \pm\,271\,300 = 33{,}48 \text{ Volt}$$

in guter Übereinstimmung mit dem von Mohler** gefundenen Werte 33,4 Volt.

Wenn man das folgende Glied der Serie:

$$3\,s\,{}^4P_3 = \frac{4\,R}{(1{,}975)^2}, \quad 4\,s\,{}^4P_3 = \frac{4\,R}{(2{,}973)^2} \cdots$$

berechnet, findet man:

$$5\,s\,{}^4P_3 = \frac{4\,R}{(3{,}973)^2} = 27\,806^{***}.$$

Die folgende Tabelle gibt die hieraus berechneten und die beobachteten Linien.

Die Kombinationen mit den Termen $^4P'$ und ^4D fallen im nicht untersuchten Gebiet zwischen $\lambda\lambda$ 1965 und 1725. Für das dritte Glied

---

* Man muß die in Arbeit I gegebenen Werte um 4500,0 verkleinern.

** F. L. Mohler, Science **63**, 405, 1926.

*** Als Symbol für diese Terme nehmen wir im Anschluß an die frühere Arbeit (Versl. Amsterdam **35**, 502, Mai 1927) $o\,P_3$.

der Serie ${}^4P_3 - {}^4P'_3$ 10. 3694,22; 5. 2792,05 wird $\lambda = 1735,14$ berechnet.

Tabelle 3.

Kombination $o\,P_3$	$\nu_{ber.}$	$\nu_{beob.}$	$\lambda_{beob.}$
${}^4D'_4$	24 687,8	24 687,4	1. 4049,50
${}^4D'_3$	24 606,2	24 606,0	3. 4062,90
${}^4D'_2$	24 500,2	24 500,2	2. 4080,48
${}^4F_3$	23 027,4	23 027,2	2. 4341,44
${}^4F_2$	22 653,3	22 653,2	4. 4413,14
${}^4a\,P$	22 877,8	22 877,9	5. 4369,80
${}^4b\,P_2$	22 835,4	22 835,3	2. 4377,95
${}^4c\,P_3$	22 798,9	22 798,6	2. 4385,00

Es bleiben nun schließlich noch einige nicht ganz sichere höhere Terme, die durch Kombinationsbeziehungen festgelegt werden, d. h.:

$$R = 28\,121{,}4 \quad \text{und} \quad l\,P = 28\,030{,}7.$$

Einige solche tiefer liegende Terme sind:

$$P = 51\,362{,}0,$$
$$x\,P_2 = 51\,157{,}4,$$
$$z\,P_4 = 50\,930{,}5 \quad (3\,d\,{}^4F_4\,?),$$
$$u\,P_1 = 50\,862{,}8,$$
$$U_2 = 49\,911{,}0.$$

Tabelle 4.

	$R = 28\,121{,}4$			$l\,P = 28\,030{,}7$		
	J	λ	ν	J	λ	ν
${}^4D'_4$		—		1.	4086,75	24 462,3
${}^4D'_3$	2.	4169,20 *	23 978,7	1.	4100,30	24 381,6
${}^4D'_2$	3.	4133,65	24 085,1	0.	4118,25	24 275,3
${}^4D'_1$	4.	4150,78	24 183,9			—
$a\,P$	4.	4430,86	22 562,6	4.	4413,20	22 652,9
$b\,P$	3.	4439,30	22 519,8	3.	4421,39	22 610,9
$c\,P$	3.	4446,44	22 483,6	6.	4428,57	22 574,3
${}^4F_3$				1.	4384,08	22 803,4
${}^4F_2$	1.	4475,35	22 338,4		**	
${}^4e\,P_3$	1/2.	4647,40	21 511,4	3.	4627,90	21 602,3
${}^4f\,P_2$	1/2.	4730,30	21 134,4	2.	4710,10	21 225,0 *

Diffuse Linien. Von Interesse ist noch das Auftreten von diffusen Liniengruppen bei starker Anregung und langen Expositionen. Schon

* Koinzidiert mit der o_{11}-Linie.

** Verdeckt von λ 4457,0?

Tabelle 5.

		$\lambda_{beob.}$	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$
		$P = 51\,362,0$		
$^4P'_3$	2.	2933,70	34 076,7	76,2
$^4P'_2$	0	2953,10	33 852,8	53,6
$^4D_3$	2.	3243,40	30 823,0	22,9
$^4D_2$	3.	3269,86	30 573,4	73,2
$^4S_2$	3.	3659,93	27 315,1	16,0
$n\,P_3$	6.	4428,58	22 574,2	74,8
$k\,P_2$	2.	4416,77	22 634,6	34,6
$o\,P_3$	0	4244,11	23 355,5	55,9
		$x\,P_2 = 51157,4$		
$^4P'_3$	2.	2916,20	34 281,0	80,8
$^4P'_2$	1.	2935,26	34 058,6	58,2
$^4P'_1$	2.	2951,15	33 875,8	75,7
$^4D_2$	3 dr.	3248,16	30 777,8	77,8
$^4D_1$	3.	3263,44	30 634,1	33,7
$^4S_2$	2.	3632,69	27 520,0	20,6
$n\,P_3$	5.	4468,89	22 370,6	70,2
$k\,P_2$	5.	4457,01	22 430,2	30,0
$m\,P_1$	1.	4439,95	22 516,4	16,0
R	1.	4439,80	23 036,1	36,0
$l\,P_3$	1.	4322,70	23 127,2	26,7
		$z\,P_4 = 50\,930,5$		
$^4P'_3$	2.	2897,05	34 507,7	07,7
$^4D_4$	3.	3164,46	31 591,8	92,2
$^4D_3$	5.	3198,62	31 254,5	54,4
$n\,P_3$	2.	4514,83	22 143,0	43,3
$l\,P_3$	3.	4365,70	22 899,4	99,8
		$u\,P_1 = 50\,862,8$		
$^4P'_2$	2.	2910,11	34 352,9	52,8
$^4P'_1$	3.	2925,63	34 170,7	70,3
$^4D_2$	3.	3232,35	30 928,3	28,3
$^4S_2$	4.	3594,17	27 814,9	15,2
$m\,P_1$	4.	4498,95	22 221,2	21,4
R	1.	4396,00	22 741,4	41,4
		$U_2 = 49\,911,0$		
$^4D_2$	1.	3121,70	32 024,5	24,2
$^4D_1$	1.	3135,82	31 880,4	80,1
$^4S_2$	1.	3475,30	28 767,1	67,0
$n\,P_3$	1.	4732,55	21 124,3	23,8
$k\,P_2$	1.	4719,43	21 183,4	83,6
R	3.	4588,14	21 789,2	89,6
$l\,P$	5.	4569,03	21 880,3	80,3
$o\,P_3$	4.	4522,70	22 104,5	04,9

Termtabelle 6. Ne II.

Exper. Term	Termwerte	Termdifferenz	Atomkonfiguration	Theor. Term
$^4P_3$	112 500,0			$3s\,^4P_3$
$^4P_2$	111 982,2	517,8	$(s^2p^4)\,3_1$	$3s\,^4P_2$
$^4P_1$	111 683,1	299,1		$3s\,^4P_1$
$^4P'_3$	85 438,2			$3p\,^4P_3$
$^4P'_2$	85 215,6	222,6		$3p\,^4P_2$
$^4P'_1$	85 033,1	182,5		$3p\,^4P_1$
$^4D_4$	82 522,2		$(s^2p^4)\,3_2$	$3p\,^4D_4$
$^4D_3$	82 184,9	337,2		$3p\,^4D_3$
$^4D_2$	81 935,2	249,7		$3p\,^4D_2$
$^4D_1$	81 791,1	144,1		$3p\,^4D_1$
$^4S_2$	78 678,0			$3p\,^4S_2$
$^4D'_4$	52 493,9			$3d\,^4D_4$
$^4D'_3$	52 412,4	81,5	$(s^2p^4)\,.\,3_3$	$3d\,^4D_3$
$^4D'_2$	52 306,2	106,2		$3d\,^4D_2$
$^4D'_1$	52 207,9	98,3		$3d\,^4D_1$
$^4F_5$	51 458,6			$3d\,^4F_5$
$^4F_4$	51 369,0	89,6		
$^4F_3$	50 833,7	535,3		
$a\,P$	50 683,8			$3d\,^4P_1$?
$b\,P$	50 641,4	42,4		$3d\,^4P_2$?
$c\,P$	50 604,9	36,5		$3d\,^4P_3$* ?
$^4F_2$	50 459,4			$3d\,^4F_2$
$e\,P_3$	49 633,0			$4s\,^4P_3$
$f\,P_2$	49 256,8	376,7	$(s^2p^4)\,4_1$	$4s\,^4P_2$
$g\,P_1$	48 950,8	305,5		$4s\,^4P_1$
$n\,P_3$	28 787,2		$(s^2p^4)\,.\,4_3$	
$k\,P_2$	28 727,8	59,4		
$m\,P_1$	28 641,4	86,4		
R	28 121,4			
$l\,P$	28 030,7	90,7		
$o\,P_3$	27 806,1	224,6	$(s^2p^4)\,.\,5_1$	$5s\,^4P_3$

Bloch, Bloch und Déjardin haben kurz über „certaines raies ou bandes diffuses" berichtet. Auf unserer Platte haben wir die folgenden diffusen Linien gefunden:

J	λ	J	λ
6.	3287	1.	2988,9
1.	3125,6	1.	2983,4
2.	3083,2	3.	2980,2
3.	3076,36	2.	2977
2½.	3068,1	4.	2973,07
4.	3063,8	1.	2959,5
4.	3008,4	1.	2941,4

* Vielleicht $3d\,^4F_3$.

Die Photogramme (Gitteraufnahmen erster Ordnung) (Fig. 3, 4 und 5) zeigen die Struktur dieser diffusen Linien. Da scharfe „Bandkanten“ fehlen, ist es nicht sehr wahrscheinlich, daß es sich hier um Banden

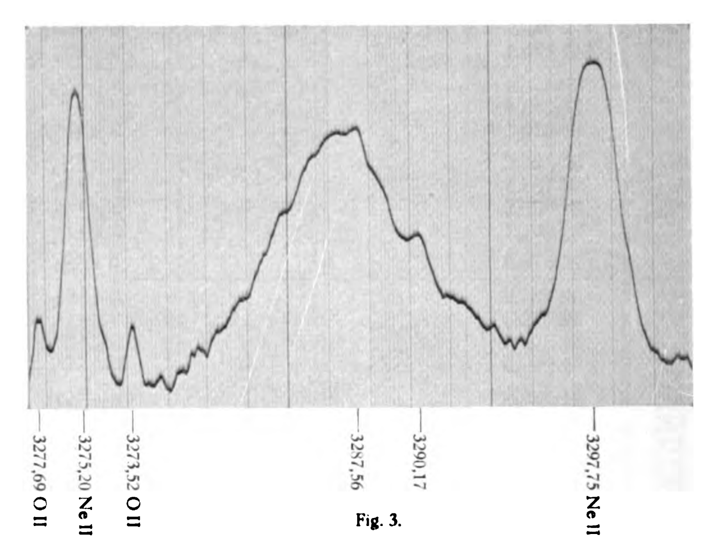


Fig. 3.

handelt. Nach Bloch, Bloch und Déjardin besteht die diffuse Linie 3287 (Fig. 3) aus vier scharfen Linien:

3290,01 }
3287,52 } Ne II

3284,52 }
3281,87 } Ne III,

welche zu Ne II und Ne III gehören sollen. Das scharfe Aussehen der Linien macht es aber nicht wahrscheinlich, daß es sich hier um Neonfunkenlinien handelt. Unsere Messungen gaben für die ersten zwei Linien

3290,17, 3287,56

und wir deuten die Linien als O II-Linien (5. 3290,13, 9. 3287,59), welche vom Quarz herrühren. An unseren Aufnahmen ist zu sehen, daß die diffuse Linie vorhanden ist, bevor die vier Linien erscheinen. Man konnte weiter vermuten, daß für die diffusen Linien 2973,1, 2977,1 und 2980,2 die Neonbogenlinien 2974,7, 2979,8 und 2980,9 in Betracht kommen. Diese Ansicht kann aber nicht richtig sein, da starke Bogenlinien, z. B. 3012,1, 3012,9, 2992,4, ganz fehlen (vgl. Photogramm). Multiplett 11 fällt in das Gebiet von diffusen Linien und es scheint, daß

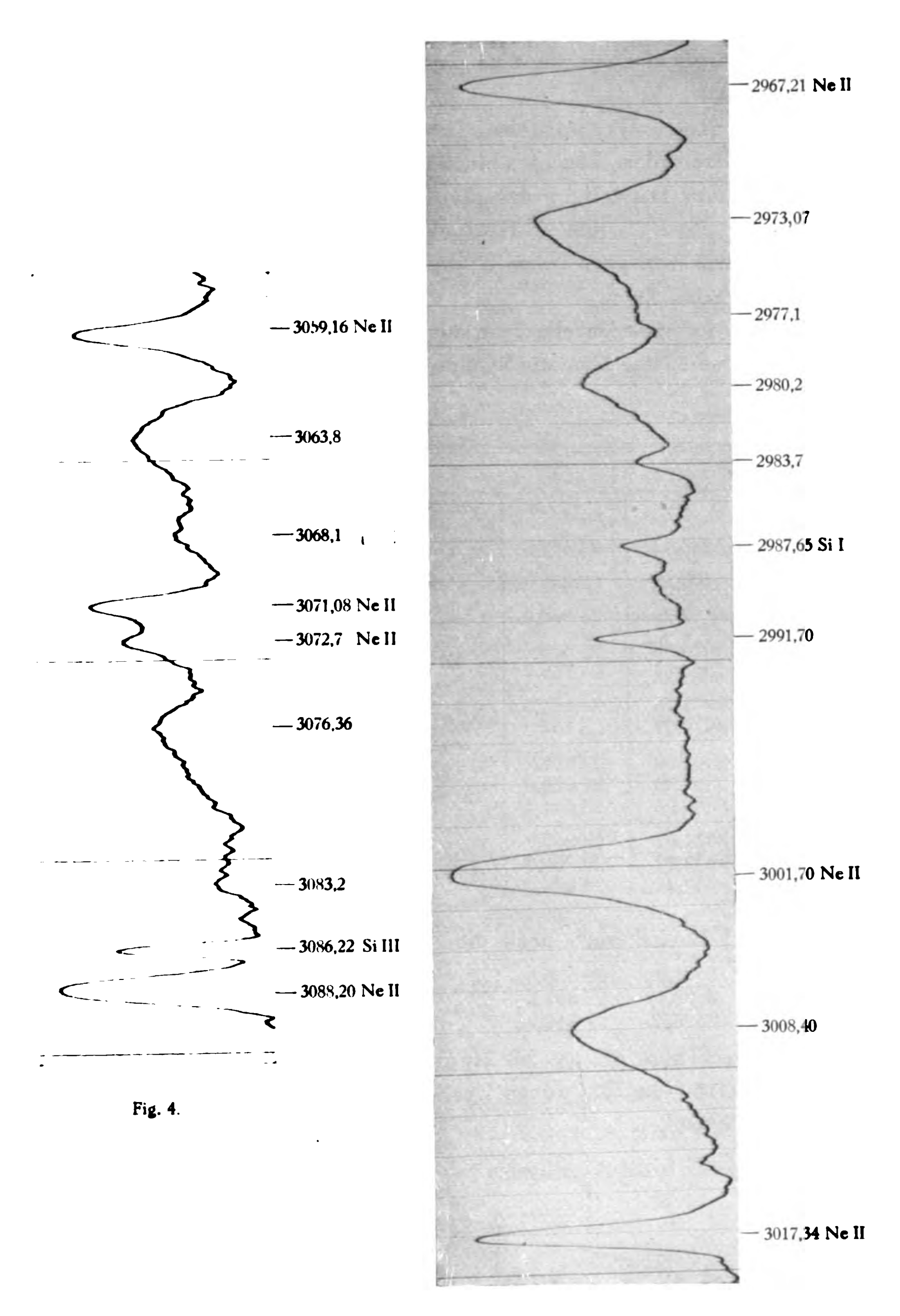

3059,16 Ne II
3063,8
3068,1
3071,08 Ne II
3072,7 Ne II
3076,36
3083,2
3086,22 Si III
3088,20 Ne II
2967,21 Ne II
2973,07
2977,1
2980,2
2983,7
2987,65 Si I
2991,70
3001,70 Ne II
3008,40
3017,34 Ne II

Fig. 4.

Fig. 5.

einige diffuse Linien mit den höheren Termen zusammenhängen. Es ist aber noch nicht gelungen, eine physikalische Deutung der diffusen Linien zu geben.

Analoge Gruppierung zwischen F II- und Ne III-Linien. Das elektrodenlose Leuchten einer mit SiF_4 gefüllten Quarzkugel wird als Methode zur Darstellung des Fluorfunkenspektrums verwendet. Die Anordnung des F II- und Ne III-Spektrums läßt einen ähnlichen Bau vermuten, wie man gemäß dem Sommerfeld-Kosselschen Verschiebungssatz erwarten kann.

Die folgende Tabelle 7 enthält die stärksten F II- und Ne III-Linien. Wir hoffen später über die Struktur dieser Spektren berichten zu können.

Tabelle 7.

F II				Ne III			
J	λ	ν_{vac}	$\Delta\nu$	J	λ	ν_{vac}	$\Delta\nu$
8.	4246,44	23 542,5		6.	2866,66	34 873,5	
5.	4109,23	24 328,6		3.	2785,32	35 891,9	
6.	4103,59	24 362,0		5.	2777,65	35 991,0	
6.	4025,83	24 833,8	4,9	6.	2678,70	37 320,5	10,4
10.	4024,84	24 838,7		8.	2677,95	37 330,9	
3.	3974,76	25 151,6	12,4	4.	2641,09	37 851,9	33,2
2.	3972,67	25 164,0		4.	2638,71	37 885,1	
4.	3903,90	25 608,2	12,3	4.	2615,91	38 216,2	35,3
5.	3902,02	25 620,5	20,9	5.	2613,49	38 251,5	50,8
6.	3898,85	25 641,4		6.	2610,03	38 302,3	
8.	3851,61	25 955,8	11,1	8.	2595,68	38 514,0	30,9
9.	3849,97	25 966,9	19,7	9.	2593,60	38 544,9	52,8
10.	3847,04	25 986,6		10.	2590,05	38 597,7	

In F II sind auch noch die folgenden Tripletts gefunden worden:

6.	3501,60	28 550,3	12,5	4.	3057,17	32 700,5	11,2
7.	3503,14	28 537,8	20,9	5.	3058,22	32 689,3	19,6
8.	3505,69	28 516,9		6.	3060,05	32 669,7	

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. P. Zeeman für die Anregung zu der Arbeit und für seinen wertvollen Rat während der Untersuchung herzlichst danken.

Physik. Institut „Physica“ der Universität Amsterdam, Okt. 1927.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die *L*-Serie des Rheniums.

Von **H. Beuthe** in Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1927.)

Mit Hilfe eines Braggschen Röntgenspektrographen, der zur Unterstützung der chemischen Analyse in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt aufgestellt worden ist, wurde das Spektrum der *L*-Serie von Rhenium aufgenommen. Die Wellenlänge der Re-Linien wurden relativ zu bekannten Bezugslinien bestimmt. Am Schluß wird die Apparatur, Röntgenrohr und Spektrograph kurz beschrieben.

Nachdem eine größere Menge des Elements 75, des Rheniums, von W. und I. Noddack* dargestellt worden ist, schien es eine lohnende Aufgabe zu sein, die Linien der *L*-Serie dieses Elements auszumessen. Die bis jetzt veröffentlichten Messungen von O. Berg und I. Tacke** erstrecken sich auf nur wenige Linien, da damals nur Präparate mit geringem Re-Gehalt für die Wellenlängenbestimmung zur Verfügung standen. Für die vorliegende Untersuchung wurde mir von W. und I. Noddack ein Präparat überlassen, das außer 80 % Re etwa 15 % Mo und kleine Mengen As, Se und Ni enthielt. Dies eignete sich besonders für die Ausmessung der *L*-Serie des Rheniums, da die *K*-Linien der anderen genannten Elemente teils in erster, teils in zweiter Ordnung in den Spektralbereich der *L*-Serie von Rhenium fallen und somit als Bezugslinien dienen konnten. Mit dem Braggschen Röntgenspektrographen, der speziell zur Unterstützung der chemischen Analyse nach Angaben des Verfassers in der Reichsanstalt gebaut worden ist***, sind zwar keine Absolutbestimmungen von Wellenlängen auszuführen, wohl aber sind Relativwerte mit ziemlicher Genauigkeit anzugeben. Eine Beschreibung des Spektrographen folgt am Schluß der Arbeit.

Meßmethode. Die Methode, mit der die Linien der *L*-Serie des Rheniums ausgemessen wurden, war kurz folgende. Es wurde eine Spektralaufnahme (Fig. 1) in dem Wellenlängengebiet von 0,9 bis 1,7 Å.-E. gemacht und die Abstände der Linien untereinander mit einem Komparator der Firma Zeiß ausgemessen.

---

* W. u. I. Noddack, Ergebn. d. exakten Naturw. **6**, 333, 1927.

** O. Berg u. I. Tacke, Die Naturwissensch. **13**, 567, 1925.

*** Für die Anfertigung des Spektrographen bin ich unserem Techniker, Herrn Mucha, zu großem Dank verpflichtet.



Der Komparator gestattete noch 10^{-4} mm abzulesen. Die visuelle Einstellung der Linien auf den Teilstrich im Ablesemikroskop hatte dagegen nur eine Genauigkeit von 10^{-2} mm. Um diesen Betrag differieren

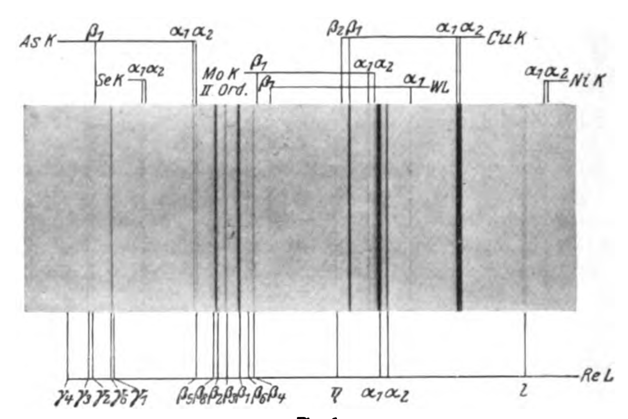


Fig. 1.
Die Originalaufnahme ist hier um 5 % verkleinert wiedergegeben. Schwache Linien wie $L\beta_5$ und $L\gamma_4$ von Re sind in dieser Figur weniger deutlich als auf der Originalplatte erkennbar.

auch teilweise die ausgeführten Messungen. Bei einer Dispersion von etwa 10 X-Einheiten pro Millimeter beträgt also der durchschnittliche Fehler $\pm$ 0,1 X-E. Die gemessenen Werte sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

In der ersten Spalte sind die Linienbezeichnungen nach Siegbahn, in der zweiten die aus zwei Ablesungen am Komparator gewonnenen Mittelwerte, und in der vierten die zugehörigen Wellenlängen eingetragen. In der dritten Spalte ist statt der Dispersion D ihr reziproker Wert $1/D$ in X-Einheiten pro Millimeter angegeben, da sich dieser Ausdruck für die Auswertung von Spektralaufnahmen besser eignet. Die Werte für $1/D$ erhält man, indem die Wellenlängendifferenz (in X-E.) zweier bekannter Linien durch ihren Abstand (in mm) dividiert wird. Die Abhängigkeit von $1/D$ von der Wellenlänge veranschaulicht vorstehende Kurve (Fig. 2).

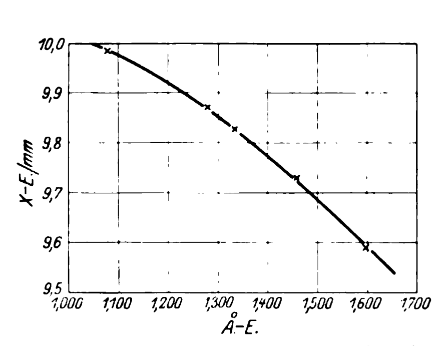


Fig. 2. Diese Kurve zeigt die Abhängigkeit der Dispersion von der Wellenlänge.

Zur Bestimmung der Wellenlänge einer unbekannten Linie wurde ihr Abstand von einer Bezugslinie gemessen und dieser Wert mit

Tabelle 1.

Linie	Mittel aus 2 Ablesungen mm	X.E./mm $1/D$	Wellenlänge λ
Ni $K\alpha_2$	82,96		1658,54
Ni $K\alpha_1$	82,574		1654,61
Re Ll	79,73	9,594	**1627,8**
Cu $K\alpha_2$	70,74		1541,16
Cu $K\alpha_1$	70,346		1537,3
W $L\alpha_1$	63,745		1473,48
Re $L\alpha_2$	60,412		**1440,7**
Re $L\alpha_1$	59,288	9,725	**1429,8**
Mo $K\alpha_2$ II. Ordnung	58,685		1423,74
Mo $K\alpha_1$ II. Ordnung	57,791		1415,18
Cu $K\beta_1$	55,13		1389,33
Re $L\eta$	53,223	9,848	**1370,6**
W $L\beta_1$	43,94		1279,17
Re $L\beta_4$	41,65		**1256,3**
Re $L\beta_6$	40,826		**1248,1**
Re $L\beta_1$	39,582		**1235,9**
Re $L\beta_3$	37,736	9,870	**1217,6**
Re $L\beta$?	36,523		**1205,7**
Re $L\beta_2$	36,335		**1203,8**
Re $L\beta_8$	35,747		**1198,0**
As $K\alpha_2$	33,663		1177,41
Re $L\beta_5$	33,386		**1174,7**
As $K\alpha_1$	33,258		1173,44
Se $K\alpha_2$	26,504		1106,42
Se $K\alpha_1$	26,107		1102,41
Re $L\gamma_1$	21,725	9,987	**1058,7**
As $K\beta_1$	21,371		1055,11
Re $L\gamma_6$	19,289		**1034,3**
Re $L\gamma_2$	18,845		**1029,8**
Re $L\gamma_3$	18,216		**1023,5**

Tabelle 2.

Linienbezeichnung nach Siegbahn		λ in Å.E.		Linienbezeichnung nach Siegbahn	λ in Å.E.
		vom Verfasser gemessen	von O. Berg und J. Tacke gemessen		
Re L	α_1	1,4298	1,4299	γ_1	1,0587
	α_2	1,4407	1,4407	γ_2	1,0298
	β_1	1,2359	1,2352	γ_3	1,0235
	β_2	1,2038	1,2048	γ_6	1,0343
	β_3	1,2176	1,216	l	1,6273
	β_4	1,2563		η	1,3706
	β_5	1.1747		β?	1,2057
	β_6	1,2481			
	β_8	1,1980			

dem für den entsprechenden Wellenlängenbereich geltenden Dispersionsfaktor $1/D$ multipliziert. Das Produkt war dann zu dem λ-Wert der bekannten Linie zu addieren bzw. davon zu subtrahieren. Auf diese Weise wurden für die Linien der L-Serie von Rhenium vorstehende Werte ermittelt (siehe Tabelle 2). Die β_2-Linie von Rhenium hat noch eine sehr schwache langwelligere Begleitlinie (β ?), die wahrscheinlich als Funkenlinie zu deuten ist; sie wird nur auf stark exponierten Spektrogrammen, die mit großer Dispersion aufgenommen sind, deutlich erkennbar.

Apparatur.

1. Röntgenrohr. Ebenso wie der Spektrograph ist das Röntgenrohr speziell für die röntgenographische Spektralanalyse gebaut worden. Es besteht im wesentlichen aus einem etwa 7 cm langen Kupferzylinder mit wassergekühltem Boden, an dem ein 30 cm langes Glasrohr mit Gummidichtung aufgesetzt ist. Das Glasrohr endet in einem Schliff zur Einführung der Glühkathode mit Wolframspirale. Der zylindrische Kupferteil, in den seitlich die wassergekühlte Kupferantikathode wiederum mit Gummidichtung eingesetzt wird, hat einen inneren Durchmesser von 3 cm, der Glasteil einen von 4,5 cm. Bei der ganzen Anordnung des Röntgenrohres wurde auf ein möglichst kleines Volumen der besseren Evakuierung wegen großer Wert gelegt. Trotz der beiden Gummidichtungen und des Schliffes war das Rohr während der Belastung so gut evakuiert, daß von der Spirale nur sehr wenig Wolfram zerstäubt wurde. Daher sind auf dem obigen Röntgenspektrogramm von der L-Serie des Wolframs nur die α_1- und β_1-Linie gerade sichtbar herausgekommen. Das Rohr war bei obiger Aufnahme mit 6 mA und 33 kV eff. zehn Stunden lang ununterbrochen belastet worden. Die Höchstspannung, die das Rohr verträgt, ist mit etwa 40 kV eff. anzusetzen. Röntgenrohre in ähnlicher Ausführung sind schon einige Zeit in dem Physikalischen Laboratorium der Siemens & Halske A.-G. in Betrieb.

2. Röntgenspektrograph. Zum Schluß mögen noch einige Angaben über den Spektrographen und die Drehvorrichtung folgen. Als Drehkristall diente ein sehr guter Kalkspatkristall mit natürlicher Spaltfläche als Reflexionsebene. Der Abstand Platte–Kristall betrug 30 cm. Bei dieser Entfernung und bei einer Spaltbreite von 0,05 mm erschienen schwache Linien von 1 X-E. Abstand noch deutlich getrennt; z. B. die As $K\alpha_1$ und Re $L\beta_5$ (Abstand 1,2 X-E.) auf obigem Spektrogramm. Im übrigen weicht der Spektrograph nur wenig von dem bekannten Typ ab.

Die langsame und gleichmäßige Drehung des Kristalls geschah mit Hilfe eines kleinen Motors, dessen Umlaufsgeschwindigkeit durch Schneckenradübersetzung auf den 10000. Teil heruntertransformiert war. Durch einen kleinen doppelpoligen Schalter wurde ein Relais gesteuert, das den Ankerstrom des Motors nach einer bestimmten Zahl von Umdrehungen umpolte. Die hierdurch bewirkte Änderung der Drehrichtung erfolgte in so kurzer Zeit, daß sie sich in keiner Weise auf dem Spektrogramm störend bemerkbar machte. Der Winkelbereich, in welchem der Kristall gedreht wurde, konnte an der Drehvorrichtung auf 0,1 Grad genau in einfacher Weise eingestellt werden.

Über das Nachleuchten von Stickstoff und Sauerstoff und den Einfluß der Wände hierauf.

Von **Gerhard Herzberg** in Darmstadt.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Dezember 1927.)

Es werden die in der elektrodenlosen Ringentladung in Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen bei verschiedenem Druck auftretenden Nachleuchterscheinungen eingehend beschrieben. Im Anschluß daran wird gezeigt, daß durch gründliches Ausheizen einer Quarzröhre besonders das Stickstoffnachleuchten, in gewissem Maße auch das Sauerstoffnachleuchten mehr oder weniger vollkommen beseitigt werden kann, selbst in Gemischen, die kleinere oder größere Mengen des anderen Gases enthalten. Dasselbe kann, wenn auch nicht so ausgesprochen durch eine geeignete andere Vorbehandlung der Röhre erreicht werden. Diese Beobachtungen werden dahin gedeutet, daß für das Auftreten der Nachleuchterscheinungen, speziell für das Stickstoffnachleuchten, ähnlich wie für das Auftreten atomaren Wasserstoffs in größerer Konzentration eine Vergiftung der katalytischen Wirkung der Wände notwendig ist, die etwa durch an der Wand haftende Gasschichten verursacht werden kann, daß aber entgegen der bisherigen Annahme eine bloße Verunreinigung von Stickstoff durch Sauerstoff nicht ausreicht. Es wird eine Reihe weiterer Beobachtungen beschrieben, die diese Annahme stützen. Merkwürdig ist, daß sowohl das Stickstoff- wie das Sauerstoffnachleuchten, wenn es durch die genannten Operationen beseitigt wurde, durch geringen Wasserstoffzusatz wieder hervorgerufen werden kann. — Im Anhang werden die bei diesen Erscheinungen beobachteten Fluoreszenzen und Phosphoreszenzen von Quarz und Glas zusammengestellt.

1. Einleitung. In zwei früheren Arbeiten* habe ich hingewiesen auf die Bedeutung der elektrodenlosen Ringentladung für die Untersuchung der Spektren des Wasserstoffs wegen der Freiheit von Elektroden und deren verunreinigenden Einflüssen und wegen der Möglichkeit, die Entladungsröhren weitgehend auszuheizen, und dadurch eine noch weitergehende Reinheit der Bedingungen zu erzielen. Diese Vorteile haben mich nun auch beim Stickstoff und Sauerstoff zu Beobachtungen geführt, die für die Untersuchung und Deutung der in diesen zu beobachtenden Nachleuchterscheinungen von einiger Bedeutung sein dürften.

Die Untersuchungen über das Nachleuchten des Stickstoffs sind ja außerordentlich zahlreich. Nur sehr wenige davon sind jedoch mit der elektrodenlosen Ringentladung ausgeführt worden. Letzteres gilt auch von dem durchweg überhaupt viel weniger untersuchten Sauerstoff- bzw. Luftnachleuchten. Ich werde diese früheren Arbeiten ausführlicher in meiner Dissertation besprechen, in der ich auch weitere Beiträge zu diesem Problem, speziell solche spektroskopischer Art geben zu können hoffe.

* G. Herzberg, Ann. d. Phys. 84, 553, 565, 1927.



Hier seien nur zwei Arbeiten über das Stickstoffnachleuchten erwähnt. R. I. Strutt* hat in einer seiner zahlreichen Arbeiten über das Nachleuchten des Stickstoffs, die auch mit der elektrodenlosen Ringentladung ausgeführt wurde, die Vermutung ausgesprochen, daß die verschieden lange Dauer des Nachleuchtens in verschieden vorbehandelten Röhren durch eine je nach diesen Umständen verschiedene katalytische Wirkung der Wände verursacht wird und daß gewöhnlich eine dünne Gasschicht die katalytische Wirkung der Wände verhindert. Strutt hat diesen Gedanken, der durch die im folgenden zu beschreibenden Untersuchungen eine weitgehende Bestätigung und Verallgemeinerung erfahren hat, nicht weiter verfolgt. Er ist meines Wissens in der späteren Literatur auch nicht wieder aufgenommen worden. So bemerken zwar Bonhoeffer und Kaminsky** den bedeutenden Einfluß der Wände und Elektroden, der aber nach ihrer Ansicht nur durch das von ihnen festgehaltene Fremdgas, dem sie die Hauptrolle zuschreiben, hervorgerufen wird. Sie können außerdem naturgemäß nicht zwischen der Wirkung der Wände und der der Elektroden unterscheiden.

2. Allgemeines. Bezüglich der benutzten Anordnung verweise ich auf die zitierten Arbeiten. Es wurde in der Hauptsache die dort beschriebene und benutzte Quarzröhre verwendet. Daneben wurden Glasröhren ähnlich den l. c. beschriebenen benutzt. Einige Vorversuche waren schon vor einem Jahre mit Glasröhren gemacht worden. Während des ersten Teils der Untersuchungen wurde Bomben-Stickstoff bzw. Sauerstoff benutzt, der über P_2O_5- und KOH-Stangen eingeleitet wurde. Später wurde der Stickstoff aus Natriumazid durch Erhitzen im Vakuum (s. E. Tiede, Ber. d. D. Chem. Ges. **49**, 1742, 1916) und der Sauerstoff aus Kaliumpermaganat gewonnen und wiederum über P_2O_5 und KOH aufbewahrt.

Das Stickstoffnachleuchten trat bei der benutzten Anregung (bis 25 mm Funkenlänge bei 5 cm Zn-Kugeln im Leuchtgas s. l. c.) in einem Druckbereich von 1,2 bis 0,05 mm auf, dauerte bis zu 4 Minuten und war so hell, daß es bequem mit dem Taschenspektroskop beobachtet werden konnte (rote, gelbe und grüne Bandengruppe). Das Nachleuchten tritt natürlich auch bei kleineren Funkenlängen auf, dann allerdings in einem engeren Druckbereich. Maßgebend hierfür ist, wie schon Hagenbach und Frey*** bemerkten, daß die Entladung in einem hellen, weißen Ring

* R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 262, 1912.
** K. F. Bonhoeffer und G. Kaminsky, ZS. f. phys. Chem. **127**, 385, 1927.
*** A. Hagenbach u. W. Frey, Phys. ZS. **18**, 544, 1917.

besteht. Ich beobachtete allerdings auch schon in dem Zwischengebiet zwischen dem schwachen rötlichen Ring, der bei schwacher Anregung die Entladung bildet, und dem weißen Ring ein wenn auch schwächeres Nachleuchten. (Im Gegensatz zu Hagenbach und Frey zeigte bei meinen Untersuchungen das Spektrum des weißen Ringes außer den Stickstoffbanden auch Bogen- und Funkenlinien des Stickstoffatoms.)

In Übereinstimmung mit einer Beobachtung von Hagenbach und Frey, die in Luft ein Nachleuchten von derselben Farbe und demselben Spektrum wie in reinem Stickstoff beobachteten, fand ich in Gemischen von Sauerstoff und Stickstoff bei Variation der Stickstoffkonzentration von 100 % bis 40 % in Stufen von etwa 5 bis 10 % immer das Stickstoffnachleuchten mit seinen typischen Banden. Das Maximum seiner Intensität liegt jedoch bei gleicher Funkenstrecke und zunehmender Sauerstoffkonzentration bei immer niedrigerem Druck und wird dabei schwächer. Außerdem wird das Nachleuchten kurzdauernder*. Gleichzeitig wird bei höherem Druck von 2,5 bis 1 mm von etwa 10 % Sauerstoff an ein anderes grünliches Nachleuchten sichtbar, mit zunehmender Sauerstoffkonzentration zunächst an Intensität rasch zunehmend. Es sei deshalb vorläufig als Sauerstoffnachleuchten bezeichnet, ohne daß damit zunächst etwas über seinen Ursprung ausgesagt werden soll. Bei 20 % Sauerstoff und ebenso natürlich auch in Luft ist es schon so intensiv, daß sein Spektrum bequem mit dem Taschenspektroskop zu beobachten ist. Es ist ein kontinuierliches Band von Rot bis Blau. Dasselbe zeigt das Spektrogramm (s. die später folgende Arbeit). Es handelt sich also offenbar um dasselbe Nachleuchten, das auch schon Lewis** und Strutt*** u. a. in gewöhnlichen Entladungsröhren in Luft gefunden haben. Während aber die letzteren in Luft nur dieses grüne Sauerstoffnachleuchten fanden, Hagenbach und Frey in der elektrodenlosen Ringentladung in Luft dagegen nur das gelbe Stickstoffnachleuchten beobachteten, konnte ich in demselben Stickstoff-Sauerstoffgemisch bzw. in Luft sowohl das eine bei höherem Druck ($>$ 1 mm) wie das andere bei niedrigerem Druck erzielen. Diese Beobachtung scheint zunächst der von Strutt**** und später wiederholt gemachten (s. z. B. Bonhoeffer und Kaminsky l. c.), daß bei einem Sauerstoffzusatz von mehr als 2 % kein Stickstoffnachleuchten mehr auftritt, zu widersprechen. Dies erklärt sich

* Immerhin kann es noch mit dem Taschenspektroskop beobachtet werden.
** E. P. Lewis, Ann. d. Phys. (4) **2**, 459, 1900.
*** R. J. Strutt, Proc. Phys. Soc. **23**, 66, 1911.
**** R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **88**, 539, 1912.

jedoch zwanglos in folgender Weise: In Mischungen, bei denen kein Stickstoffnachleuchten mehr auftritt (weniger als 40 % N_2), ist das Sauerstoffnachleuchten, wenn auch geschwächt, bis zu einem Druck von 0,05 mm zu beobachten, in den Mischungen dagegen, in denen beide Nachleuchterscheinungen auftreten, zeigt sich bei abnehmendem Druck in der Intensität des Nachleuchtens ein scharfes und tiefes Minimum, wenn nicht überhaupt ein Verschwinden des Nachleuchtens eintritt, und zwar bei einem Druck von etwa 1,2 bis 0,4 mm je nach dem Mischungsverhältnis. Oberhalb dieses kritischen Druckes war nur das grüne Sauerstoffnachleuchten mit seinem kontinuierlichen Spektrum vorhanden. Wenig unterhalb dieses Minimums war die Farbe des ziemlich schwachen Nachleuchtens blaugrün, wurde bei weiter abnehmendem Druck lila-geblich, um dann sehr bald in die orangegelbe Farbe des reinen Stickstoffnachleuchtens überzugehen. Da also in Stickstoff-Sauerstoffgemischen kein Nachleuchten auftritt bei einem Druck, bei dem sich sonst („reiner" Stickstoff bzw. „reiner" Sauerstoff usw.) ein helles Stickstoff- bzw. Sauerstoffnachleuchten zeigt, scheint es so, als ob die Träger der beiden Nachtleuchterscheinungen sich gegenseitig ihrer Nachleuchtfähigkeit berauben, wobei die auslöschende Wirkung des Trägers des Sauerstoffnachleuchtens anscheinend größer ist als die des Trägers des Stickstoffnachleuchtens. Dadurch sind sowohl die oben beschriebenen Beobachtungen wie auch die scheinbare Diskrepanz mit den Beobachtungen von Strutt u. a. geklärt, denn diese letzteren beobachteten das Stickstoffnachleuchten bei Drucken, bei denen auch das Sauerstoffnachleuchten sehr stark ist. Nun zeigt sich allerdings, daß bei Zusatz größerer Mengen Sauerstoff zu nachleuchtendem Stickstoff das Nachleuchten zu einem sehr raschen Ende kommt, wie schon Strutt bemerkte. Das spricht dafür, daß schon der normale Sauerstoff in größeren Mengen eine auslöschende Wirkung hat. Die umgekehrte Erscheinung, eine Auslöschung des Sauerstoffnachleuchtens durch Stickstoffzusatz, konnte ich jedoch nicht beobachten. Das spricht dafür, daß es sich bei der oben beschriebenen Erscheinung wirklich um eine auslöschende Wirkung des Trägers des Stickstoffnachleuchtens, des aktiven Stickstoffs handelt.

Mit zunehmender Sauerstoffkonzentration nimmt also, wie gesagt, die Intensität des Sauerstoffnachleuchtens stark zu. Bei 50 % ist es schon glänzend hell und dann von grünlich-gelber Farbe, während gleichzeitig bei niedrigem Druck noch das Stickstoffnachleuchten vorhanden ist, wenn auch schon recht schwach. Bei etwa 10 bis 30 % Stickstoff ist das Maximum der Intensität des Sauerstoffnachleuchtens erreicht, soweit sich

das mit dem Auge schätzen läßt. Dies gilt für den Druckbereich 1,5 bis 1 mm. Bei höherem und niedrigerem Druck ist es schwächer, die Farbe ist grünlicher. Das Nachleuchten behält etwa gleiche Intensität, bis der Stickstoffgehalt auf wenige Prozente gesunken ist. Dann nimmt die Intensität merklich ab. Über das Verhalten des Stickstoff- und Sauerstoffnachleuchtens bei sehr kleinem Sauerstoff- bzw. Stickstoffgehalt s. weiter unten.

Zur Veranschaulichung der vielleicht etwas unübersichtlichen, oben beschriebenen Erscheinungen ist in Fig. 1 und 2 rein qualitativ der Intensitätsverlauf der Nachleuchterscheinungen bei verschiedenen Sauerstoff-Stickstoff-Konzentrationen aufgetragen (ausgezogene Kurven), und zwar für einen Druck von etwa 1,0 mm bzw. einem solchen von 0,2 mm. Die Kurven beruhen auf reiner Schätzung. Bemerkt sei dabei, daß die beschriebenen Beobachtungen so gemacht wurden, daß bei hohem Druck

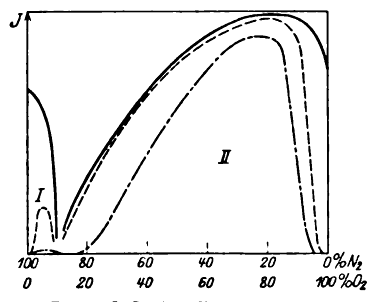


Fig. 1. I. Stickstoffnachleuchten.
II. Sauerstoffnachleuchten. Druck: ~ 1,0 mm.

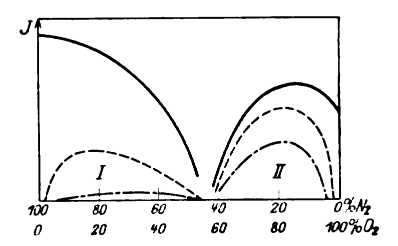


Fig. 2. I. Stickstoffnachleuchten.
II. Sauerstoffnachleuchten. Druck: ~ 0,2 mm.

(> 2 mm) die gewünschte Sauerstoff-Stickstoff-Konzentration hergestellt wurde und dann sehr langsam bis zum jeweiligen Beobachtungsdruck abgepumpt wurde.

Nebenbei sei bemerkt, daß, wenn das Nachleuchten (sowohl von Stickstoff wie von Sauerstoff) besonders intensiv ist es, wie schon vielfach beobachtet wurde, auch während des direkten Leuchtens an den Enden der Entladungsröhre sowie in den Ansatzröhren, in die es hineindiffundiert, sichtbar ist. Bei hohem Druck, wenn die Ringentladung sehr schmal ist, ist es auch in der Mitte der Entladungsröhre während der direkten Entladung zu sehen. Dies ist besonders auffallend beim Sauerstoffnachleuchten, da dieses schon bei sehr hohem Druck auftritt und dann abgesehen von einer ganz schmalen Randzone die ganze Röhre von dem hellen gelbgrünen Leuchten erfüllt ist, dessen Intensität fast größer ist als die des schmalen Ringes.

Die einzige mir bekannte Untersuchung, in der ebenfalls das Nachleuchten von Gemischen von Sauerstoff und Stickstoff verschiedener Konzentration untersucht wurde, ist die von Constantinides*, der auch die elektrodenlose Ringentladung benutzte. Er stellte jedoch nur in einem schmalen Druckbereich Beobachtungen an und gibt nur eine Beschreibung der auftretenden Farbänderungen. Außerdem dürfte die von ihm benutzte Anregung nicht stark genug gewesen sein, so daß er bei hohem Druck keine hellen Ringentladungen mehr beobachten konnte. Es ist deshalb auf Grund des obigen verständlich, daß er nur einen einfachen Farbenübergang von Tiefgelb über Grüngelb, Grünblau, Tiefblau (bei gleichen Teilen Stickstoff und Sauerstoff) Hellgrün nach Dunkelgrün beobachtete, ein Farbenübergang, der sich bei meinen Untersuchungen in einem gewissen Bereich bei jeder Konzentration mit zunehmendem Druck fand. Auch ich fand, daß bei etwa gleichen Teilen Sauerstoff und Stickstoff das blaue Nachleuchten bei dem entsprechenden Druck am hellsten war. Angaben über das Spektrum der verschiedenfarbigen Nachleuchterscheinungen hat Constantinides nicht gemacht.

Ob die Beobachtung von Homès**, der sowohl in reinem Stickstoff wie in Luft bei hohem Druck ein grünes Nachleuchten beobachtete, über das sonst keine näheren Angaben gemacht werden, mit dem Gesagten im Zusammenhang steht, erscheint mir zweifelhaft.

Das wichtigste Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen ist die Feststellung, daß das Ausheizen der Röhre, d. h. die Beseitigung von Verunreinigungen und absorbierten Gasschichten der Wände eine starke Verminderung der Intensität und Dauer des Nachleuchtens, häufig sogar eine Auslöschung desselben bewirkt (s. weiter unten). Bei den vor einem Jahre angestellten Vorversuchen wurde die benutzte Glasröhre etwa 12 Stunden lang bis auf 350° C mit Hilfe eines elektrischen Ofens ausgeheizt. Dabei wurde während des größten Teiles dieser Zeit Entladung durchgeschickt. Bei den in der letzten Zeit angestellten Versuchen wurde die beschriebene Quarzröhre etwa 6 Stunden lang auf etwa 700° erhitzt (Entladungsdurchgang war hierbei nicht möglich). Da das Ausheizen der Quarzröhre wegen der möglichen höheren Temperatur sich als viel wirksamer erwies, wurden Versuche mit ausgeheizten Glasröhren nicht mehr gemacht. Alle anderen beschriebenen und noch zu beschreibenden Versuche wurden jedoch sowohl in der Glas- wie in der

* P. Constantinides, Phys. Rev. **30**, 95, 1927.
** G. Homès, Bull. de Belg. **12**, 870, 1926.



Quarzröhre ausgeführt. Betont sei noch, daß alle, auch die Versuche mit Ausheizen, durchweg gut reproduzierbar waren und zur Kontrolle mehrfach wiederholt wurden.

3. Das Stickstoffnachleuchten. Oben wurde bemerkt, daß im Gegensatz zu den Beobachtungen von Strutt, Bonhoeffer und Kaminsky u. a. auch bei recht erheblichem Sauerstoffgehalt der Mischung das Stickstoffnachleuchten jedenfalls bei niedrigem Druck beträchtliche Intensität behält. Bei dem von Bonhoeffer und Kaminsky als günstigstem gefundenen Gehalt von 0,25 % Sauerstoff trat keine merkliche Intensitätssteigerung des Nachleuchtens ein. In reinem aus Natriumazid entwickeltem Stickstoff war, wenn die Röhre frisch ausgepumpt war, das Nachleuchten zunächst ebenso stark wie bei mehr oder minder großem Sauerstoffgehalt. Wurde nun aber die Röhre einmal längere Zeit betrieben, um etwa an der Wand vorhandene Verunreinigungen frei zu machen, und wurde dann bis zum Grenzvakuum der rotierenden Gaedepumpe (10^{-4} mm) ausgepumpt, während gleichzeitig Entladung durch die Röhre geschickt wurde, um bei niedrigem Druck, solange überhaupt noch eine Entladung durchging, möglichst noch die restliche Gasschicht an der Wand zu entfernen, so zeigte sich in frisch eingefülltem reinen Stickstoff dann keine Spur eines Nachleuchtens, sondern nur eine schwache Glas- bzw. Quarzphosphoreszenz (s. unten). Nach Bonhoeffer und Kaminsky ist dies ein Zeichen für die Reinheit des benutzten Stickstoffs. Erst bei Zusatz von mehr als 2 % Sauerstoff trat das Nachleuchten wieder auf, im Gegensatz zu den genannten Autoren. Wenn dann wieder gut ausgepumpt wurde, trat in reinem Stickstoff kein Nachleuchten auf, ein Zeichen dafür, daß nicht, wie Bonhoeffer und Kaminsky annehmen, auch die Wände, sondern nur die Elektroden sich mit dem Fremdgas beladen und so bei Bonhoeffer und Kaminsky in reinem Stickstoff zunächst noch ein Nachleuchten hervorriefen (s. hierzu die gestrichelten Kurven in den Figuren 1 und 2).

Viel stärker als die genannte Vorbehandlung der Röhre wirkt nun das in der oben beschriebenen Weise vorgenommene Ausheizen:

a) In der Quarzröhre tritt dann weder in reinem Azid-Stickstoff noch in mit 0,25 %, 0,6 % (Bombenstickstoff) bis 4 % Sauerstoff verunreinigtem Stickstoff ein Nachleuchten auf. Zum mindesten ist es um eine Größenordnung schwächer als die recht schwache Phosphoreszenz, die man nur bei guter Adaption der Augen beobachten kann (s. den Anhang). Bei höherem Sauerstoffgehalt tritt das Stickstoffnachleuchten, wenn auch äußerst schwach und sehr kurz auf, die Intensität ist aber

immer noch um eine Größenordnung kleiner als in der gleichzeitig betriebenen nicht ausgeheizten Glasröhre (s. hierzu die strichpunktierten Kurven in Fig. 1 und 2). Wenn nun aber eine Spur Wasserstoff eingelassen wurde (der sehr reine Palladium-Wasserstoff wirkte in derselben Weise wie der mit etwas Sauerstoff verunreinigte elektrolytisch erzeugte Wasserstoff), so trat in jedem Falle das Stickstoffnachleuchten in alter Stärke, ja vielleicht noch etwas heller, auf, in ganz reinem Stickstoff wie in Gemischen mit mehr oder weniger großen Mengen Sauerstoff. Größere Mengen von Wasserstoff wirken in derselben Weise entsprechend der Beobachtung von Strutt* und Constantinides**, daß Wasserstoff das Stickstoffnachleuchten nicht beeinflußt.

b) In der anfangs benutzten Glasröhre waren Versuche nur mit Bombenstickstoff gemacht worden. Trotz dessen Sauerstoffgehalt trat nach dem Ausheizen auch hier kein Stickstoffnachleuchten auf, sondern nur eine schwache Glasphosphoreszenz.

Zu bemerken ist, daß natürlich auch in den nicht ausgeheizten, aber in der oben beschriebenen Weise vorbehandelten Röhren durch Wasserstoffzusatz das Nachleuchten in jedem Falle wieder hervorgerufen wird.

Das völlige bzw. nahezu völlige Verschwinden des Nachleuchtens nach dem Ausheizen in reinem Stickstoff wie in solchem mit mehr oder weniger Sauerstoffgehalt spricht entscheidend dafür, daß nicht wie Strutt u. a.*** und kürzlich wieder Bonhoeffer und Kaminsky (l. c.) angenommen haben, Verunreinigungen des Gases, sondern die Beschaffenheit der Wände ausschlaggebend für das Auftreten oder Nichtauftreten des Nachleuchtens sind zum mindesten unter den beschriebenen Bedingungen (elektrodenlose Ringentladung, Druckbereich 1,2 bis 0,2 mm). Dies wird besonders deutlich dadurch, daß, wenn einmal Wasserstoff zugesetzt war, trotz sehr langen Auspumpens bei Einfüllen neuen reinen Stickstoffs das Nachleuchten in derselben Weise auftritt, ohne daß erneut Wasserstoff zugesetzt zu werden braucht. Dies Verfahren kann mehrfach wiederholt werden. Hier unterscheidet sich die Wirkung des Wasserstoffs also wesentlich von der oben beschriebenen des Sauerstoffs in der nicht ausgeheizten Glasröhre. Dasselbe, was dort für die Glasröhre gesagt wurde, gilt jedoch auch für die Quarzröhre, wenn diese einmal auch nur wenig verunreinigt war. Da aber, wenn die Röhre gut ausgeheizt ist,

* R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London (A) 86, 56, 1911.
** P. A. Constantinides, Phys. Rev. 30, 95, 1927.
*** Literatur siehe bei Bonhoeffer und Kaminsky, l. c.

selbst bei sehr stark mit Sauerstoff verunreinigtem Stickstoff kein oder nur ein äußerst schwaches Stickstoffnachleuchten auftritt und auch hier erst durch geringen Wasserstoffzusatz das intensive Stickstoffnachleuchten hervorgerufen wird, ist doch wohl die Wirkung des Wasserstoffs, der die Beschaffenheit der Wände beeinflußt, als das Primäre zu betrachten. Damit ergibt sich jedenfalls auch die Unhaltbarkeit der mehrfach gemachten Annahme, daß es die Elektronegativität des Fremdgases ist, die für das Auftreten des Nachleuchtens notwendig ist.

Daß es sich um eine Wirkung der Wände handelt, kann durch folgenden Versuch noch besonders deutlich demonstriert werden: Es waren zwei gleiche elektrodenlose Röhren aus Glas von 40 mm Durchmesser, die durch ein Glasrohr von 8 mm Durchmesser und 10 cm Länge verbunden waren, an die Apparatur angeschlossen. Wurde nun ohne Ausheizen der Röhren in reinem Stickstoff durch die eine Röhre Entladung geschickt, so pflanzte sich schon während des direkten Leuchtens das Nachleuchten in die zweite Röhre fort und war schon kurz nach dem Ausschalten in beiden Röhren gleich hell, um dann in gleicher Weise abzuklingen. Wenn dagegen eine Röhre in der oben beschriebenen Weise vorbehandelt wurde, derart, daß noch ein kurzdauerndes Nachleuchten übrig blieb, so zeigte sich beim Abstellen der Entladung wieder auch in der anderen Röhre ein Nachleuchten derselben Intensität wie in der ersteren. Das Bemerkenswerte ist nun, daß dasselbe Nachleuchten in dieser nicht vorbehandelten Röhre viel länger dauerte als in der vorbehandelten. Wurde nun umgekehrt durch die nicht vorbehandelte Röhre Entladung geschickt, so pflanzte sich das Nachleuchten zunächst nicht in die vorbehandelte Röhre fort.

Diese Erscheinungen sind wohl kaum anders zu erklären als dadurch, daß in den beiden Röhren die Beschaffenheit der Wände verschieden war. Etwas kompliziert werden die Vorgänge allerdings dadurch, daß im zuletztgenannten Falle nach etwas länger dauerndem Entladungsdurchgang das Nachleuchten auch in die vorbehandelte Röhre übergeht und dann wieder in dieser länger nachleuchtet als in derjenigen, in der das Nachleuchten erzeugt wird. Dies ist offenbar dadurch zu erklären, daß in der betriebenen Röhre durch den Entladungsdurchgang (Erwärmung) das Katalysatorgift (vgl. den nächsten Absatz) frei wird und in die andere Röhre mit dem Nachleuchten allmählich hinüberdiffundiert. Die genannten Vorgänge sind wiederum durchaus reproduzierbar. Dabei hat man, um die Vorbehandlung einer Röhre rückgängig zu machen, nur wieder eine Spur Wasserstoff zuzusetzen.

Die beschriebenen Beobachtungen legen einen Vergleich mit den bekannten Erscheinungen in Wasserstoff nahe (l. c.). Hier tritt atomarer Wasserstoff und damit die Balmerserie dann und nur dann (außer in der Mitte weiter Röhren) in erheblicher Stärke auf, wenn die die Wiedervereinigung von Atomen zu Molekülen katalytisch stark beschleunigende Wirkung der Wände durch eine Wasserhaut oder Eisschicht beseitigt wird. Dann können Wasserstoffatome noch bis zu 10 sec nach Entladungsdurchgang beobachtet werden (siehe J. Kaplan*). Ganz ähnlich scheint es in Stickstoff zu sein. Wenn die Rohrwand durch Ausheizen sehr rein geworden ist, ist die katalytische Wirkung sehr groß, es tritt eine sofortige Wiedervereinigung des atomaren Stickstoffs an den Wänden ein. Ein Nachleuchten, das ja nach Sponer** auf Dreierstößen zwischen zwei Stickstoffatomen und einem Stickstoffmolekül beruht, kann nicht eintreten, wenn man einmal diese Deutung des Nachleuchtens als richtig annimmt. Durch irgendwelche noch näher zu bestimmende Verunreinigungen kann nun jedoch, wie in Wasserstoff durch eine Wasserhaut oder Eisschicht, dieser Katalysator „vergiftet" werden***. Dann können sich in beiden Fällen die Atome nicht mehr an den Wänden, sondern nur noch durch die selten auftretenden Dreierstöße rekombinieren, was im Falle des Stickstoffs, wo die Dissoziationsspannung zur Anregung des Moleküls ausreicht, dann zum Nachleuchten führt, das natürlich im Gasraum selbst stattfindet.

Auch mit der Deutung des Nachleuchtens durch metastabile Moleküle (siehe Saha und Sur****) lassen sich die beschriebenen Versuche, wenn auch weniger zwanglos erklären. Die Wände würden dann eben katalytisch die Zurückführung des metastabilen Moleküls in den Normalzustand bewirken. Jedoch scheint mir gerade die Analogie zum Wasserstoff für die Erklärung durch Rekombination von Atomen zu sprechen.

Die Vermutung, daß auch beim Stickstoff das Katalysatorgift der Wasserdampf ist, wird dadurch widerlegt, daß selbst bei Benutzung des reinen Azidstickstoffs und des sehr reinen Palladiumwasserstoffs das Nachleuchten in derselben Intensität wie sonst erzeugt wurde. Es ist

* J. Kaplan, Phys. Rev. **30**, 639, 1927.

** H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925.

*** Nach M. Born und J. Franck (ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925) kann immer die Rohrwand als dritter Partner bei einem Dreierstoß mitwirken. Man muß infolgedessen notwendig bei Annahme der Sponerschen Deutung eine Vergiftung der Wand annehmen, um überhaupt ein Nachleuchten bei so niedrigen Drucken, wie sie hier benutzt wurden, erklären zu können.

**** M. N. Saha und N. K. Sur, Phil. Mag. **48**, 421, 1924.

damit natürlich noch nicht die Möglichkeit ausgeschlossen, daß auch eine Wasserhaut eine vergiftende Wirkung hat, die obige Widerlegung gilt nur für den hier beschriebenen speziellen Fall. Dagegen spricht aber der Umstand, daß in der ausgeheizten Röhre, in der kein Nachleuchten auftritt, in Wasserstoff kein „White stage“ (l. c.) auftritt infolge des natürlichen Wassergehalts des Quarzes.

Weiterhin wurde festgestellt, daß auch eine ebenso wie in der früheren Arbeit gebildete Eisschicht das Nachleuchten nicht hervorzurufen vermag, die katalytische Wirkung der Wände in bezug auf atomaren Stickstoff also nicht aufhebt bzw. selbst die Wiedervereinigung katalytisch beschleunigt.

Daß es sich bei der katalysatorvergiftenden Wirkung des Wasserstoffs nicht um eine Wirkung des Wasserstoffs allein handelt (etwa durch Beladung der Wand mit Protonen), wird dadurch gezeigt, daß, wenn nach einer Entladung in reinem Wasserstoff gut ausgepumpt wurde, das Nachleuchten in Stickstoff nicht auftrat. Es muß sich also schon um eine Stickstoff-Wasserstoff-Verbindung, etwa um NH_3 handeln, deren Bildung ja infolge der Anwesenheit von aktivem Stickstoff und Wasserstoff sehr wahrscheinlich sein dürfte (siehe Caress und Rideal*). Diese Verbindung haftet so fest an der Wand, daß bloßes Auspumpen nicht genügt, um sie zu beseitigen (siehe oben). Bei längerem Entladungsdurchgang jedoch wird das Nachleuchten allmählich schwächer, um schließlich zu verschwinden; dann ist die Stickstoff-Wasserstoffverbindung in die Hg-Falle übergegangen. Bei Wegnahme der letzteren erscheint das Nachleuchten wieder.

Das Auftreten des Stickstoffnachleuchtens in nicht ausgeheizten Röhren hat man sich danach, wenn nicht noch andere Katalysatorgifte wirksam sind, so vorzustellen, daß die natürliche Wasserhaut des Glases durch die Entladung zersetzt wird und dann der aktive Stickstoff mit dem entstehenden Wasserstoff die betreffende Verbindung eingeht. Dadurch würde sich übrigens in einfacher Weise erklären, daß ich beim Ausheizen der Glasröhre mit Entladungsdurchgang in Stickstoff eine außerordentlich starke Selbstevakuation (von 0,22 mm auf 0,009 mm** und manchmal noch mehr) fand, die sonst schwer verständlich ist, da doch beim Ausheizen gerade Gase frei werden sollten.

Eine Schicht von festem NH_3 wirkt anscheinend nicht als Katalysatorgift, ebenso wenig wie eine Eisschicht, denn bei Kühlung mit flüssiger

* A. Caress und E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 684, 1927.

** Dies würde einer H_2O-Menge von 1 mg entsprechen.



Luft verschwindet das Nachleuchten nach Wasserstoffzusatz sehr rasch wieder. Die Verhältnisse werden hier allerdings dadurch kompliziert, daß genau wie beim Wasserstoff auch beim Stickstoff bei Kühlung der Röhre mit flüssiger Luft die zur Erzeugung der weißen Ringentladung notwendige Anregung sehr viel größer ist.

Durch den Nachweis, daß für das Auftreten oder Nichtauftreten des Nachleuchtens zum mindesten in elektrodenlosen Röhren und bei Drucken unterhalb 1,2 mm allein die Beschaffenheit der Wände maßgebend ist, finden eine ganze Reihe von Widersprüchen in der Literatur über das Stickstoffnachleuchten, sowohl bezüglich des notwendigen Sauerstoffgehaltes wie der Dauer des Nachleuchtens, wie der Temperaturabhängigkeit usw. ihre Aufklärung. Ausführlicher werde ich dies in meiner Dissertation diskutieren. Betonen möchte ich nur noch, daß es aus dem angebenen Grunde verfehlt erscheint, aus der Temperatur- und Druckabhängigkeit sowie der Art der Abklingkurve des Nachleuchtens Schlüsse zu ziehen über die Art der Reaktion, die das Nachleuchten bedingt, ob sie mono- oder bimolekular verläuft und dergleichen mehr. Das ist in der Literatur mehrfach geschehen, wobei die Ergebnisse verschiedener Autoren aus den genannten Gründen häufig nicht übereinstimmen.

4. Das Sauerstoffnachleuchten. Das Sauerstoffnachleuchten (bzw. das der Luft) ist bisher, wie erwähnt, noch recht wenig untersucht worden. Da sein Spektrum bisher meines Wissens nur visuell beobachtet worden ist, z. B. von Strutt*, Lewis** u. a., war noch nicht sicher, ob es, wie es den Anschein hatte, rein kontinuierlich ist. Näheres über dieses Spektrum wird meine Dissertation enthalten. Hier sei nur erwähnt, daß das Spektrum in der Tat bei Aufnahme mit einem Steinheilschen Glasspektrographen*** sich als rein kontinuierlich erwies, und zwar mit einem Maximum im Rot, nach Violett zu an Intensität abfallend. Durch Benutzung eines Quarzspektrographen soll noch festgestellt werden, wieweit dies letztere auf der Absorption im Glas beruht und ob sich im Ultraviolett eventuell noch Linien oder Banden finden.

Strutt**** hat durch eine Reihe einleuchtender Versuche es sehr wahrscheinlich gemacht, daß dieses Nachleuchten bei der Oxydation des in der Entladung gebildeten NO durch das ebenfalls gebildete O_3 entsteht. Ein wesentlicher Grund hierfür war, daß in ganz reinem Sauerstoff das

* R. J. Strutt, Proc. Phys. Soc. **23**, 66, 1911.
** E. P. Lewis, Ann. d. Phys. (4) **2**, 459, 1900.
*** Das sichtbare Spektrum hatte dabei eine Länge von etwa 6 cm.
**** R. J. Strutt, Phys. ZS. **15**, 274, 1914.

Nachleuchten nicht auftritt. Nun tritt aber, was Strutt damals noch nicht bekannt war, auch in reinem Stickstoff kein Stickstoffnachleuchten auf, obwohl doch kein Zweifel besteht, daß der Träger des letzteren das Stickstoffmolekül ist. Im folgenden wird noch eine Reihe weiterer Erscheinungen zu beschreiben sein, die ganz ähnlich sind wie beim Stickstoff. Man wird deshalb immerhin die Möglichkeit im Auge behalten müssen, daß es sich beim Sauerstoff- wie beim Stickstoffnachleuchten um eine Wiedervereinigung von Atomen zu Molekülen handelt. Jedenfalls wird sich ergeben, daß die Annahme von Strutt, daß der eigentliche Träger des Nachleuchtens das NO_2-Molekül ist, zum mindesten bei einem Teil desselben recht unwahrscheinlich ist.

Über das Verhalten des Sauerstoffnachleuchtens bei größerem Stickstoffgehalt ist im allgemeinen Teil schon das Wesentliche gesagt worden. Bei Verwendung reinen, aus $KMnO_4$ entwickelten Sauerstoffs zeigt sich zunächst ein sehr helles Nachleuchten wie in reinem Stickstoff, nur kürzer. Nach derselben Vorbehandlung der Röhre wie beim Stickstoff (Auspumpen bei Entladungsdurchgang) verschwand jedoch auch hier das Nachleuchten vollständig und erschien erst bei etwa 1 bis 2 % Stickstoffzusatz wieder (siehe die gestrichelten Kurven der Fig. 1 und 2).

Der Einfluß des Ausheizens der Quarzröhre auf das Sauerstoffnachleuchten ist nicht ganz so groß wie auf das Stickstoffnachleuchten. Immerhin ist er ganz deutlich vorhanden. Er zeigt sich darin, daß einerseits in Luft bzw. bei 80 % Stickstoff und 20 % Sauerstoff nach dem Ausheizen kein oder nur ein äußerst schwaches und kurzes Sauerstoffnachleuchten auftritt, während in der nichtausgeheizten Röhre schon bei 5 bis 10 % Sauerstoffgehalt der Mischung ein Sauerstoffnachleuchten zu sehen ist, das dann bei 20 % Sauerstoff schon recht intensiv ist. Andererseits tritt infolge des Ausheizens das Sauerstoffnachleuchten unterhalb einer Stickstoffkonzentration von 4 bis 5 % nicht auf, während es in der nichtausgeheizten Röhre bzw. in einer gleichzeitig betriebenen Glasröhre jedenfalls bei 2 bis 5 % Stickstoff schon ziemlich intensiv ist (siehe oben). Oberhalb der genannten Konzentration ist es in der ausgeheizten Röhre zunächst noch recht schwach. Bei Konzentrationen oberhalb 10 % Stickstoff ist jedoch in der ausgeheizten wie in der nichtausgeheizten Röhre das äußerst intensive gelbgrüne kurzdauernde (siehe unten) Nachleuchten vorhanden (siehe hierzu die strichpunktierten Kurven der Fig. 1 und 2). Wenn das Sauerstoffnachleuchten auf diese Weise einmal in der Quarzröhre aufgetreten ist, ist die genannte Wirkung des Ausheizens mehr oder weniger vollständig verschwunden, d. h. es tritt sowohl in dem Bereich

von 2 bis 5 % Stickstoff wie in Luft das Sauerstoffnachleuchten, wenn auch eventuell etwas schwächer als in der nichtausgeheizten Röhre auf*. Es zeigte sich ferner, daß, wenn einmal in der Röhre das helle gelbgrüne Sauerstoffnachleuchten stattgefunden hatte, in reinem Sauerstoff zwar kein Nachleuchten auftrat, dieses aber sofort erschien, wenn die Röhre ein wenig mit einem Bunsenbrenner erwärmt wurde, was bei einer frisch ausgeheizten Röhre nicht der Fall war. Durch den letzteren Umstand ist gezeigt, daß es sich hierbei um eine recht festhaftende okkludierte Gasschicht handelt.

Von Bedeutung scheint mir nun zu sein, daß, ähnlich wie im Stickstoff, auch in reinem Sauerstoff, in dem durch entsprechende Vorbehandlung der Röhre kein Nachleuchten auftritt (oder in Luft und bei geringem Stickstoffgehalt, wenn hier infolge Ausheizens kein Nachleuchten auftritt), dieses durch Zusatz von Spuren Wasserstoffs (Palladium-Wasserstoff oder elektrolytischer Wasserstoff) wieder ziemlich hell hervorgebracht wird, wenn auch nicht so glänzend hell wie bei 10 bis 30 % Stickstoffgehalt. Die Farbe scheint etwas von der Farbe des hellen gelbgrünen Nachleuchtens verschieden zu sein, sie ist dunkler grün. Ob dem ein Unterschied im Spektrum entspricht, soll noch untersucht werden. Jedenfalls erweist es sich im Taschenspektroskop auch als kontinuierlich. Nach verhältnismäßig kurzdauerndem Betrieb der Röhre verschwindet das Nachleuchten wieder, was offenbar dadurch zu erklären ist, daß das gebildete Wasser in die Quecksilberfalle übergeht. Man könnte zunächst vermuten, daß die Wirkung des Wasserstoffs ähnlich der des Erwärmens mit dem Bunsenbrenner auf der Befreiung der Wand von okkludierten Gasen beruht. Das wird jedoch widerlegt dadurch, daß selbst in der mehrere Stunden bei Hellrotglut ausgeheizten Röhre, bei der ein nachträgliches Erwärmen (wenn die Röhre schon mit Sauerstoff gefüllt war) mit dem Bunsenbrenner oder gar mit dem Gebläse kein Sauerstoffnachleuchten hervorruft, durch Wasserstoffzusatz das Nachleuchten ebenfalls wieder auftritt. Diese Tatsache ist entweder dadurch zu erklären, daß das durch Wasserstoff in Sauerstoff erzeugte Nachleuchten ein ganz anderes ist als das durch Stickstoff hervorgerufene, oder dadurch, daß in beiden Fällen irgend eine Form des Sauerstoffs der Träger des Nachleuchtens ist, daß die Zusatzgase wie beim Stickstoff nur eine auslösende bzw. katalysatorvergiftende Wirkung haben. Schließlich besteht noch die Möglichkeit,

* Es mußte also, um diese Versuche zu machen, jeweils wieder frisch ausgeheizt werden, was die Versuche ziemlich zeitraubend machte.

daß die Struttsche Deutung (siehe oben) zwar richtig ist, aber nur für das glänzend helle gelbgrüne Nachleuchten (siehe oben), während das sonst zu beobachtende grünlichere Sauerstoffnachleuchten wie das durch Wasserstoff erzeugte in anderer vielleicht gemeinsamer Weise zu erklären sind. Eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten wird, wie ich hoffe, die Untersuchung der Intensitätsverteilung in den kontinuierlichen Spektren liefern, die ich in Kürze auszuführen gedenke.

In jedem Falle dürfte das O_3-Molekül bei dem Nachleuchtvorgang eine Rolle spielen, denn bei Kühlung der Entladungsröhre mit flüssiger Luft ist in keinem Falle ein Nachleuchten zu erzielen; außerdem sammelt sich, wenn nur ein Seitenansatz gekühlt wird, in diesem bei Entladungsdurchgang eine blauschwarze Flüssigkeit (offenbar O_3) an. Merkwürdigerweise geht dies um ein Mehrfaches langsamer in reinem Sauerstoff vor sich (kein Nachleuchten), als bei größerem Stickstoffgehalt (helles gelbgrünes Nachleuchten) *.

Dafür, daß auch beim Sauerstoffnachleuchten außer bei dem hellen gelbgrünen Nachleuchten die katalytische Wirkung der Wände eine beträchtliche Rolle spielt, spricht nicht bloß die beschriebene Wirkung des Ausheizens der Röhre, sondern auch die Beobachtung, daß die Vorgänge in den beiden oben beschriebenen Entladungsröhren fast genau dieselben sind wie im Stickstoff. Wie dort, tritt der Effekt in reinem Sauerstoff auf, wenn die eine Röhre vorbehandelt ist und ebenso, wenn das Sauerstoffnachleuchten durch Wasserstoffzusatz hervorgerufen ist. Er tritt nicht auf bei dem glänzend hellen gelbgrünen Nachleuchten (1 bis 2 mm Druck). Das mag daran liegen, daß dieses Nachleuchten überhaupt recht kurzdauernd ist (bis 3 sec). Der Effekt tritt aber sehr deutlich auf in demselben Gemisch bei niedrigem Druck. Dann ist das Nachleuchten

* Anmerkung bei der Korrektur. In einer mir erst jetzt zugänglich gewordenen Arbeit weist Riesenfeld (Die Naturw. **15**, 777, 1927) auf die Notwendigkeit hin, den Vorgang der photochemischen Ozonbildung durch den Dreistoß $O_2' + 2\,O_2 = 2\,O_3$ (O_2' = metastabiles O_2-Molekül) zu erklären. Wenn man annehmen würde, daß das Sauerstoffnachleuchten durch den Energieüberschuß bei dieser Reaktion entsteht, wäre 1. die obige Beobachtung ohne weiteres erklärt, daß, wenn kein Nachleuchten auftritt, auch weniger Ozon sich in der Quecksilberfalle ansammelt, 2. die Tatsache, daß das Sauerstoffnachleuchten wesentlich schneller abklingt, als das Stickstoffnachleuchten, denn im ersteren Falle sind im Gegensatz zum zweiten zwei von den drei Partnern des Dreierstoßes im Überschuß vorhanden, und 3. die Tatsache, daß das Spektrum des Sauerstoffnachleuchtens kontinuierlich ist. Der Zusammenhang der Bildung der metastabilen O_2-Moleküle mit der Anwesenheit von Stickstoff oder Wasserstoff bliebe danach allerdings vorläufig noch ungeklärt.



zwar schwächer, aber viel länger dauernd (etwa 12 sec). Gleichzeitig ist die Farbe wie erwähnt mehr grün als gelb.

Merkwürdig ist überhaupt diese große Verschiedenheit in der Dauer des Sauerstoffnachleuchtens (bei dem durch Wasserstoffzusatz erzeugten Sauerstoffnachleuchten war bei niedrigem Druck die Dauer über $^1/_2$ Min.), vor allem aber die Tatsache, daß gerade dann, wenn das Nachleuchten besonders intensiv ist, es nur wenige Sekunden dauert im Gegensatz zum Verhalten des Stickstoffnachleuchtens. Durch Wasserstoffzusatz bzw. Wasserdampfbildung kann die Dauer dieses hellen Nachleuchtens auf geringe Bruchteile einer Sekunde reduziert werden, nach denen es völlig verschwunden ist, obwohl während der direkten Entladung das „Nachleuchten“ sehr intensiv ist. Dies ist sicher keine Kontrastwirkung, denn es ist nach dem Abklingen des Sauerstoffnachleuchtens die sehr schwache Phosphoreszenz des Glases bzw. Quarzes zu sehen (bei Schließen der Augen während der direkten Entladung), die wegen ihrer Lichtschwäche bei dem länger dauernden aber schwächeren Sauerstoffnachleuchten nicht zu sehen ist.

Wenn schon bei dem glänzend hellen Sauerstoffnachleuchten, das bei hohem Druck und 10 bis 40 % Stickstoffgehalt auftritt, der Abfall des Nachleuchtens nicht nach einer Art Exponentialkurve zu erfolgen scheint, so wird dies ganz deutlich in demselben Gemisch bei niedrigerem Druck, wo das Nachleuchten länger dauert. Es ist mit bloßem Auge sehr wohl qualitativ zu erkennen, daß der Abfall etwa nach der nebenstehenden Kurve (Fig 3) erfolgt. Während einer geraumen Zeit nimmt die Intensität des Nachleuchtens nur langsam ab, um dann ganz plötzlich unter die Sichtbarkeitsgrenze zu fallen. Beim Stickstoffnachleuchten und bei dem durch Wasserstoff in Sauerstoff erzeugten Nachleuchten ist dies ganz anders. Hier verschwindet das Nachleuchten ganz allmählich und immer nach einer Art Exponentialkurve.

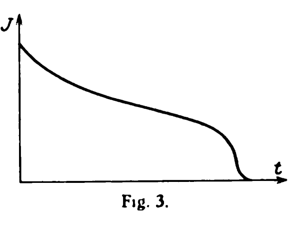


Fig. 3.

Ich möchte hier noch keine Hypothese über die Deutung der beschriebenen Beobachtungen aufstellen, zumal eine Reihe von Einzelbeobachtungen gemacht wurden, deren Zusammenfassung durch eine einheitliche Annahme über die Natur des Nachleuchtens mir noch nicht gelungen ist. Jedenfalls sind sämtliche Beobachtungen im Einklang mit dem vorstehend erbrachten Nachweis, daß die Beschaffenheit der Wände beim Stickstoffnachleuchten und bei einem Teil des Sauerstoffnachleuchtens eine entscheidende Rolle spielt.

Anhang.

Über die verschiedenen in der elektrodenlosen Ringentladung zu beobachtenden Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen von Quarz und Glas.

In der Arbeit „Über die Erscheinungen bei der elektrodenlosen Ringentladung in Wasserstoff"* ist schon die Fluoreszenz und Phosphoreszenz des Quarzes, wie sie dort auftrat, beschrieben worden. Ähnliche Erscheinungen zeigen sich nun auch in Stickstoff und Sauerstoff, nur daß hier niemals die intensive blaue Fluoreszenz des Quarzes auftritt, sondern daß diese, wenn sie vorhanden bzw. während der direkten Entladung zu sehen ist, grünlichweiß ist. Es wurde l. c. schon vermutet, daß sich hier mehrere Erscheinungen überlagern. Eine von diesen konnte geklärt werden, nämlich diejenige, die unter allen Umständen (in Wasserstoff im „black" und im „white stage", sowie in Stickstoff und Sauerstoff) immer dann auftritt, wenn die Entladung in einem hellen Ring besteht. Wegen der Helligkeit des Ringes ist sie während der Entladung nicht zu sehen, aber nach dem Abstellen derselben zeigt sich da, wo der Ring gewesen ist, an der Wand eine relativ helle weißliche sehr langdauernde Phosphoreszenz. Ähnlich, nur schwächer ist es in den Glasröhren. Fast genau dieselbe Phosphoreszenz fand ich nun bei leichtem Erwärmen der Quarzröhre mit dem Bunsenbrenner an den erhitzten Stellen. Da nun beim Auftreten des hellen Entladungsringes die Röhre an den betreffenden Stellen auch sehr stark erhitzt wird, und wegen der genannten Eigenschaften der Phosphoreszenz scheint es mir sicher zu sein, daß es sich hier um die bekannte Thermo-Phosphoreszenz des Quarzes bzw. Glases handelt**. Dazu kommt noch, daß diese Phosphoreszenz nach dem gründlichen Ausheizen der Röhre merklich geschwächt ist durch längere Entladung, dann aber wieder in alter Stärke erscheint, wie es auch für die Thermo-Phosphoreszenz bekannt ist.

Durch das Ausheizen wurde nun andererseits eine andere Phosphoreszenz wesentlich stärker, die auch sonst vorhanden war. Sie besteht in einem Nachleuchten der ganzen Röhre wie schon bei Wasserstoff (l. c.) beobachtet, und zwar unabhängig davon, ob die Entladung in dem weißen Ring besteht oder nicht. Sie ist, das sei betont, ohne jede weiteren Hilfsmittel (Phosphoroskop) zu beobachten und noch mehrere Minuten nach Abstellen der Entladung zu verfolgen, wenn sie natürlich auch viel schwächer ist als das Nachleuchten von Stickstoff

* G. Herzberg, Ann. d. Phys. 84, 553, 1927.

** H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie, Bd. IV.



und Sauerstoff. Gleichzeitig ist immer auch während der Entladung eine ziemlich helle Fluoreszenz zu beobachten (bei Wasserstoff blau). Sie ist unter Umständen auch in den Glasröhren zu beobachten, aber nicht so allgemein wie in der Quarzröhre. Der Einfluß des Erhitzens ist ähnlich dem von Wiedemann und Schmidt* für die Kathodo-Phosphoreszenz anderer Stoffe gefundene. Das würde dafür sprechen, daß es sich auch hier um eine solche handelt. Dagegen spricht jedoch, daß die Elektronengeschwindigkeiten, die bei den hohen Drucken, bei denen die Erscheinung schon auftritt, in Frage kommen, sehr klein sind. Es besteht außerdem die Möglichkeit, daß es sich um die Wirkung sehr kurzwelliger Strahlung handelt (siehe auch G. C. Schmidts „Entladungsstrahlen“, l. c.) oder schließlich um Stöße der gebildeten Ionen oder angeregten Atome bzw. Moleküle auf die Wand. Eine derartig langdauernde und relativ helle Phosphoreszenz ist in gewöhnlichen Kathodenstrahlenröhren jedenfalls, soweit mir bekannt, weder bei Glas noch bei Quarz beobachtet worden.

Schließlich ist noch eine von den genannten deutlich verschiedene Phosphoreszenz zu erwähnen, die immer auftritt, wenn das Stickstoffnachleuchten durch Ausheizen äußerst schwach gemacht worden ist. Dann beobachtet man nämlich außer den oben beschriebenen noch eine sehr intensive gelbgrüne Phosphoreszenz des Quarzes, die, wie das Nachleuchten unter diesen Umständen, wenn es überhaupt vorhanden ist, äußerst kurz dauert (Bruchteile von Sekunden) und schon während der Entladung zu sehen ist. Es hat ganz den Anschein, daß diese Phosphoreszenz durch den Zerfall des „aktiven“ Stickstoffs bzw. die Rekombination der Stickstoffatome, die in diesem Falle fast nur an der Wand erfolgt, bedingt ist, ja man könnte geradezu sagen, daß hierdurch die katalytische Wandwirkung ad oculos demonstriert wird. Es ist möglich, daß die zuletzt beschriebene Phosphoreszenz mit den von Lewis** beschriebenen zusammenhängt.

Für die dauernde Anregung und Förderung im Verlauf dieser Arbeit sowie für die bereitwillige Überlassung der Institutsmittel möchte ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Rau meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Außerdem möchte ich der Studienstiftung des deutschen Volkes für ihre Unterstützung herzlich danken.

* E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. **56**, 201, 1895.
** E. P. Lewis, Phys. Rev. **21**, 713, 1923.



(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Über Radiumnormallösungen.

Von **W. Bothe** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 15. Dezember 1927.)

Die Zuverlässigkeit der von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für Eichzwecke ausgegebenen Radium-Normalampullen wird für einen Zeitraum von mehr als sechs Jahren erneut erwiesen.

Nachdem die Herstellung haltbarer Radiumnormallösungen zur Eichung von Emanationsmeßinstrumenten gelungen war*, schritt die P. T. R. auf Anregung der Freiberger Radiologentagung von 1921 zur Ausgabe solcher Normallösungen in bequemer Ampullenform. Die Ampullen werden serienweise unter allen möglichen Vorsichtsmaßregeln hergestellt. Von jeder Herstellungsserie werden mehrere Kontrollampullen entnommen und gemessen; sind sie einwandfrei, so wird die Serie zur Ausgabe freigegeben. Um die Zuverlässigkeit dieser Lösungen weiter zu erhärten, sei in folgender Tabelle eine Übersicht über die seit der letzten Publikation über diesen Gegenstand ausgeführten Kontrollmessungen gegeben**. Es sind sämtliche Messungen aufgeführt, welche an einem, für diesen Zweck besonders vorbehaltenen Instrument gemacht wurden; für zwei weitere Instrumente liegen ähnliche, wenn auch weniger typische Meßreihen vor.

Tabelle 1.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Tag der Messung	Lösung	Aufbewahrungszeit in Monaten			Nr. der Messung	Gehalt in 10^{-9} g Ra	Abweichung %
		Stammlösung	Ampulle	Meßgefäß			
m-Lösungen; Sollwert $3{,}33 \cdot 10^{-9}$ g Ra $\pm$ 1%							
8. 1. 27	V 1114	14	13	43	6	3,37	+ 0,8
3. 10. 27	II 1043*	8	12	60	6	3,34	— 0,1
4. 10. 27	*N* 1*	3	0	75	4	3,36	+ 0,5
5. 10. 27	*N* 2*	3	0	76	3	3,34	— 0,1
19. 10. 27	IV 1112	19	59	1	1	3,30	— 1,3
20. 10. 27	IV 1113	19	59	1	1	3,35	+ 0,2
					Mittel:	$3{,}34_3$	

* W. Bothe, ZS. f. Phys. **16**, 266, 1923.

** Dies mag überflüssig erscheinen, zumal auch von anderen Seiten die Brauchbarkeit richtig hergestellter Normallösungen dargetan wurde (z. B. A. Becker, ZS. f. Phys. **124**, 149, 1922; P. Ludewig und E. Lorenser, ebenda **18**, 284, 1923). Merkwürdigerweise finden sich jedoch selbst in der neuesten Literatur noch Zweifel an der Zuverlässigkeit solcher Lösungen ausgesprochen (St. Meyer und E. Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl., S. 310, 1927).

1. Tag der Messung	2. Lösung	3. Aufbewahrungszeit in Monaten Stammlösung	4. Ampulle	5. Meßgefäß	6. Nr. der Messung	7. Gehalt in 10^{-9} g Ra	8. Abweichung %
		o-Lösungen; Sollwert $4{,}02 \cdot 10^{-9}$ g Ra $\pm$ 1 %.					
13. 6. 23	VI 1144	5	1	0	1	4,00	— 0,8
14. 6. 23	VI 1172	5	1	0	1	4,01	— 0,6
15. 6. 23	VI 1202	5	1	0	1	4,03	— 0,1
16. 6. 23	VI 1217	5	1	0	1	4,07	+ 0,9
13. 1. 25	VII 1235	23	1	1	1	4,00	— 0,8
30. 12. 26	VIII 1250	47	1	1	1	[4,12	+ 2,2]
5. 1. 27	VI 1144	5	1	43	4	4,12	+ 2,2
10. 1. 27	VIII 1251	47	1	1	1	[4,04	+ 0,2]
13. 1. 27	VI 1172	5	1	43	3	3,98	— 1,3
17. 1. 27	VI 1202	5	1	43	5	4,03	— 0,1
2. 2. 27	VIII 1250	47	1	2	2	[4,17	+ 3,4]
3. 2. 27	VI 1144	5	1	44	5	4,07	+ 0,9
3. 2. 27	VI 1217	5	1	44	6	4,05	+ 0,4
11. 2. 27	VIII 1251	47	1	2	2	[4,03	— 0,1]
10. 5. 27	X 1294	51	0	2	2	4,02	— 0,3
12. 5. 27	X 1329	51	0	2	2	3,98	— 1,3
14. 5. 27	VIII 1252	47	2	3	2	[4,18	+ 3,6]
7. 9. 27	XI 1330	56	0	1	1	4,03	— 0,1
8. 9. 27	XI 1344	56	0	1	1	4,06	+ 0,7
27. 9. 27	XI 1351	56	1	1	1	4,05	+ 0,4
					Mittel:	$4{,}03_3$	

Spalte 2 enthält die Nummer der Serie und der Ampulle, Spalte 3 die Zeit vom Ansetzen der Stammlösung bis zum Hineinpipettieren in die Ampulle, Spalte 4 und 5 die Aufbewahrungszeit in der Ampulle bzw. dem Curiegefäß, in welches die Lösung zur Ausführung einer Eichung umzufüllen ist; Spalte 6 gibt an, wie häufig die betreffende Lösung schon benutzt worden ist, Spalte 7 und 8 geben das Meßresultat und dessen Abweichung vom Mittel. Die „*m*-Lösungen“ sind diejenigen, welche von der „ersten λ-Bestimmung“ herrühren, während die „*o*-Lösungen“ der „zweiten λ-Bestimmung“ entstammen (vgl. a. a. O.). Die mit * bezeichneten Lösungen figurieren bereits in der vorigen Veröffentlichung. Die angegebenen Sollwerte sind die, welche die Lösungen ihrer Herstellung nach haben sollten, d. h. sie sind allein aus der γ-Strahlenmessung des Radiumpräparates berechnet, durch dessen Auflösung und Verdünnung die Normallösungen gewonnen wurden. Bei der Mittelbildung wurden die Lösungen der Serie VIII fortgelassen; zwei der Kontrollampullen dieser Serie ergaben nämlich bei wiederholter Messung Werte, welche systematisch um einige Prozente zu hoch lagen (s. Tabelle), so daß anzunehmen ist, daß bei ihrer Herstellung ein Mißgeschick untergelaufen ist; die ganze Serie VIII wurde kassiert.

Die Auswertung der Messungen geschah durchweg nach folgendem Verfahren, welches sich durch besondere Eichungen nach den früher angegebenen Methoden als einwandfrei erwiesen hatte. Bei jeder Messung wurde die γ-Strahlenempfindlichkeit des Instrumentes mittels eines kleinen Radiumpräparates in bestimmter Lage ermittelt. Nach Anbringung der Druck-Temperatur-Korrektionen wurde dann die Emanationsablesung auf eine bestimmte „Normal-γ-Empfindlichkeit“ proportional umgerechnet. Für diese wurde auch der Eichwert ermittelt. Dieses Verfahren macht eine Neueichung auch dann noch entbehrlich, wenn Änderungen am Goldblatt oder an der Einstellung des Ablesemikroskops vorgenommen werden, wie es hier einigemal nötig war. Sämtliche in der Tabelle aufgeführten Messungen wurden in dieser Weise mit demselben Eichwert ausgerechnet.

Das Gesamtergebnis der Messungen ist, daß ein zeitlicher Gang in den Resultaten nicht zu erkennen ist, vielmehr ist bei den untersuchten Lösungen ausnahmslos die Emanationsabgabe innerhalb der Meßfehler konstant geblieben, unabhängig davon, in welchem der drei Gefäße die Lösung die längste Zeit aufbewahrt wurde. Für die ältesten Lösungen ist die Konstanz nunmehr auf fast 7 Jahre gesichert. Auch bei häufigerer Benutzung ändern sich die Lösungen nicht (Spalte 6 der Tabelle).

Charlottenburg, Dezember 1927.

Berichtigung

zu der Arbeit: „Über anomale Dispersion in Alkalihalogenidphosphoren“ von M. A. Bredig in Göttingen*.

S. 74 Anmerkung statt: „daß von jedem seiner vierwertigen Wismutatome ein Lichtquantum aufgespeichert wird“, lies: „daß von jedem seiner vierwertigen Wismutatome vier Lichtquanten aufgespeichert werden“.

* ZS. f. Phys. **46**, 73, 1927.

Berichtigung

zu der Arbeit: „Reststrahlfrequenzen, Eigenfrequenzen und Dispersion im Ultraroten“ von O. Fuchs in Potsdam und K. L. Wolf in Königsberg*.

S. 515 Gleichung (9) lies im Nenner π^2 statt π.

S. 516. Das Gleichungssystem Zeile 6 bis 9 ist zu ändern in:

$$y = \frac{\lambda_4'^2 - \lambda_M^2}{\lambda_M^2} \quad \text{und} \quad a = 3(n_0^2 - 1),$$

$$-b = n_0^4 \left(\frac{6\,C_4'}{n_0^2\,\nu_4'^2} - 4\right) + n_0^2 \left(8 - \frac{8\,C_4'}{n_0^2\,\nu_4'^2}\right) + \frac{2\,C_4'}{n_0^2\,\nu_4'^2} - 4,$$

$$-c = 3\,\frac{n_0^2 C_4'}{\nu_4'^2}\left(3 - \frac{C_4'}{n_0^2\,\nu_4'^2}\right) + \frac{2\,C_4'}{\nu_4'^2}\left(\frac{C_4'}{n_0^2\,\nu_4'^2} - 6\right) + \frac{3\,C_4'}{n_0^2\,\nu_4'^2},$$

$$d = \frac{2\,C_4'^2}{n_0^2\,\nu_4'^2}(3\,n_0^2 - 2), \qquad -f = \frac{C_4'^3}{n_0^2\,\nu_4'^6}$$

* ZS. f. Phys. **46**, 506—518, 1928.

Autorenregister.


QC1
.Z4
v.46
Zeitschrift
für
Physik

